

**Relaxáció szerepe a fotofizikai folyamatokban:
a kettős fluoreszcencia és a hatékony belső
konverzió létrejöttének feltételei**

Doktori értekezés

Demeter Attila
MTA Kémiai Kutatóközpont
Budapest
2005

Emberséghez és bátorsághoz kellene természetesen személyes vonások is, de ezek kibontakozásának a lehetősége közösségi feltételeken múlik, azon, hogy annak a közösségnek a működő tekintélyei a szétesés vagy megzavarodás erőivel szemben képesek-e a teljes értékű erkölcsi helytállás irányelveit kötelezővé, iránymutatóvá tenni a közösség látható vagy láthatatlan szervezeteiben, képesek-e a fizikailag bátrak támadó kedvének az erkölcsi szenvedély lendületét, a jó szándékú ingadozókat, félénkeket és kényelmeseket számára pedig a közösség helyeslésének, támogatásának szolidaritásának a hátvédjét megadni.

Bibó István: Zsidókérdés Magyarországon 1944 után, (1948)

1. Bevezetés

A dolgozatban több, egymással rokon fotofizikai rendszer vizsgálatáról számolok be. Érdeklődésem fő iránya a kettős fluoreszcencia volt, a bemutatott tanulmányokban közös, hogy abban az esetben is, ha az adott molekula nem mutat kettős fluoreszcenciát, a rendszer továbbra is kapcsolatba hozható a jelenséggel. Bár bizonyos esetekben nem tapasztaltunk kettős fluoreszcenciát (*N*-alkilnaftálimidek, naftilaminok), az egyszerűbb rendszerek vizsgálata hasznosnak bizonyult az összetettebb tulajdonságokat mutató molekulák tanulmányozásánál. A naftálimid-típusú kettős fluoreszcencia vizsgálata mellett, Klaas A. Zachariassevel kooperálva a kettős fluoreszcencia kutatások fő áramlatába is bekapcsolódhattam. Az itt szerzett ismeretek, egyrészt remélhetőleg hozzásegítettek a 4-(dimetilamino)benzonitril (DMABN) és azzal rokon rendszerek fotofizikájának alaposabb megismeréséhez, másrészt a vizsgálatok közben tanultakat fel tudtam használni a naftálimid-típusú kettős fluoreszcencia jobb leírásában.

Az MTA KKKI Reakciókinetikai osztályán szerencsésen tudtuk ötvözni az elmúlt évtizedek alatt kifejlesztett sokirányú méréstechnikát, azzal hogy nemcsak a fotofizikai – szinképelemző tudás, de a megfelelő reakciókinetikai szakismeretek is rendelkezésünkre álltak. Ez lehetőséget teremtett arra, hogy érdemben hozzá tudjunk járulni egy új fizikai-kémiai tudományág, a fotofizikai kinetika kifejlődéséhez. A dolgozatban bemutatott eredmények olyan új vizsgálatokat indukálnak, amelyek egyrészt az oldatfázisú reakciókinetika elméletét fogják fejleszteni, másrészt lehetővé teszik a hidrogénhidas komplexképződés kinetikai vizsgálatát. Az általunk leírt naftálimid-típusú kettős fluoreszcencia minőségileg más tulajdonságokkal jellemezhető, mint a korábban ismert fotofizikai rendszerek. A naftálimidek és fenantridinonok fotofizikai viselkedésének megismerése új lendületet adhat a már negyvenöt éve az érdeklődés homlokterében álló területnek.

Munkám során végig arra törekedtem, hogy minél teljesebben megismerjem a vizsgált fotofizikai rendszereket, amihez sokszor a legfontosabb a relaxációs folyamatok megértése volt. A kettős fluoreszcencia mellett a belső konverziós folyamatok leírására is kiemelt figyelmet fordítottam, mivel ez az a reakció, amelynek a tulajdonságai fokozottan érdeklik a nemzetközileg közvéleményt. A sugárzásos átmenetek elmélete elég jól kidolgozott, a még érdeklődésre számot tartó effektusok viszonylag kicsik, így nehezen mérhetőek és értelmezésük se egyszerű. Másrészt az, hogy mikor léphet fel gyors spinváltó folyamat általában elég jól ismert, ugyanakkor a kvantitatív leírásnak jelenleg olyan nagyok a korlátai, hogy a reakció nem igazán tartozik az érdeklődés homlokterébe.

A belső konverziós reakciók (így maga a kettős fluoreszcencia lényegéhez tartozó szingulett gerjesztett állapotok közötti átalakulás) paramétereinek a korrekt kvantumkémiai számítása ugyanakkor egyre inkább reális célnak tűnik. A nagyobb molekulákon végzett kvantumkémiai számítások alapján jelenleg még nem lehet megbízhatóan megjósolni a molekulák fotofizikai tulajdonságait, de a kísérleti adatok birtokában a számítások rendkívül hasznosak lehetnek abban, hogy a jelenségek mélyebb okait megérthessük. A numerikus eljárások fejlesztéséhez elengedhetetlen, hogy újabb és újabb kihívások érjék a kvantumkémikusokat, így készítetve őket, arra hogy az elméleti eredmények egyre megbízhatóbbak legyenek. Meggyőződésem szerint az oldatfázisú kettős fluoreszcencia leírása a fotofizika alapvető kérdése, így abban való lényeges előrelépés önmagában is értéket képvisel.

Itt kell még szót ejtenem arról, hogy a dolgozatban néhány rövidítést meghagytam az angol nyelvű szakirodalomban szokásos alakjában (TICT, ICT, LE, IC, ISC stb.), mert ahogy azt Occam teorema-jában megfogalmazta, tilos az entitások számát növelni, kivéve, ha az új fogalom bevezetése elkerülhetetlen. Sajnos a fogalmak neve és tartalma nem fedi

teljesen egymást már az angol nyelvű használatban sem (példa erre a molekulán belüli töltésátviteli állapot, az „intramolecular charge transfer (ICT) state”). Általában a kifejezést olyan gerjesztett állapotokra használjuk, amelyek dipólusmomentuma igen nagy, de mivel nincs, és nem is lehet definiálni, hogy mi a nagy, a kisebb dipólusmomentumú állapotoknál is feltűnik a kifejezés. Az általam is használt másik megközelítés az, hogy ICT állapottal állunk szemben akkor, ha gerjesztett állapotok közötti folyamatban viszonylag jól definiált molekularészek között történik az „elektron-átlépés”. Természetesen ebben az esetben a molekula szerkezete lehet olyan, hogy a kérdéses állapot dipólusmomentuma viszonylag kicsi marad.

2. A kettős fluoreszcencia jelensége

A molekulán belüli elektronátlépés az egyik leggyakrabban tanulmányozott fotokémiai folyamat. Magának a fotoszintézisnek is kulcsmozzanata a szupramolekuláris komplexen belüli többszörös elektronátmenet. Ha a minta fluoreszcenciája nem egyetlen elektronállapotból származik kettős fluoreszcenciáról beszélünk akkor is, ha az emisszió forrása kémiaiilag nem egységes: például, ha eltérő molekulák, izomerek, komplexek bocsátják ki a fényt. Ebben a munkában, a szokásosabb gyakorlatnak megfelelően a szűkebb értelmezést használom, azaz csak akkor beszélek kettős fluoreszcenciáról, ha egyetlen szingulett gerjesztett molekulatípus két különböző elektronállapotának az emisszióját figyeljük meg, ahol persze a két különböző szingulett gerjesztett állapotú molekulának a konformációja eltérő lehet.

A kettős lumineszkáló molekulák fotofizikájáról nemrégiben jelent meg egy összefoglaló közlemény a Chemical Reviews folyóiratban.¹ A publikáció majdnem ezer hivatkozást tartalmaz, főleg a 4-(dimetilamino)benzonitril és azzal rokonítható vegyületek (donor – akceptor-szubsztituált aromások) témaköréből. A szakirodalom bemutatása alapos, bár meglehetősen elfogult, a publikáció fő célja a szerzők saját modelljének (TICT) az elfogadtatása.

A kettős fluoreszcencia története Berlinben kezdődött, amikor Lippert a jelenség 1959-es felfedezésekor azt észlelte, hogy besugárzás hatására a DMABN a fluoreszcencia-színkép eltérő hullámhossztartományában két különböző szingulett gerjesztett állapotból is emittál.² Azóta nagyon sokan tanulmányozták a jelenséget, és több modell is születet a magyarázatára.

Talán a legismertebb a TICT modell^{1,3} (Grabowski és munkatársai), amelynek lényege, az hogy az alapállapotban közel planáris szerkezetű molekula (ami, jelentős kb. 6 Debye dipólusmomentummal jellemezhető) a gerjesztés hatására egy hasonló szerkezetű, úgynevezett lokálisan gerjesztett (a továbbiakban LE) állapotba jut. Ezt az elektron állapotot, egy a ciklikus aromás vegyületekre kifejlesztett szimmetria-csoport nevezéktan alapján, L_b -ként is szokás jelölni; a dipólusmomentuma kb. 12 Debye. Ebből az állapotból egy molekulán belüli elektronátlépéssel (lényegében szingulett gerjesztett elektronállapotok közötti belső konverzióval) az L_a töltésátviteli állapot keletkezik (a továbbiakban ICT), aminek igen nagy, kb. 18 Debye a dipólusmomentuma. Ennek a gerjesztett állapotnak a fő jellegzetessége Grabowski szerint, az hogy az LE-től eltérő geometriai szerkezettel lehet jellemezni: a dimetilamino-csoport merőleges síkszöglet vesz fel a benzonitrilhez képest. Az eredeti modell szerint a merőleges beállítás, teljes töltésszeparációt eredményez, és megszűnik a kölcsönhatás a két molekularész között.

Számos egyéb elmélet is kidolgozásra került, mint például a RICT modell,⁴ amelynek lényege, hogy az ICT folyamat hatására a molekula egy olyan gerjesztett állapotba kerül,

ami azzal jellemezhető, hogy a fenil – C – N szög elhajlik a 180° -os értéktől. Ezt az elgondolást tranziens IR és Raman mérésekkel cáfolták.⁵

Egy alternatív elképzelés, a Lippert eredeti cikkére támaszkodó PICT modell,⁶ amit Zachariasse és munkatársai dolgoztak ki. Az ő javaslata szerint nem szükséges a dimetilamino-csoport elfordulása az L_a állapot kialakulásához, hanem éppen annak planaritása biztosítja, egy kinoidális szerkezeten keresztül, a jelenség létrejöttéhez szükséges szerkezeti relaxációs energianyereséget, és azt, hogy a gerjesztett állapotú molekula dipólusmomentuma nagy legyen. Ez utóbbi, a nagyobb mértékű oldószer relaxáció révén segíti elő, hogy polárosabb oldószerekben az állapotcsere megtörténhessen. Az úgynevezett WICT modellben⁷ feltételezik, hogy az ICT állapotban a kritikus dimetilamino-csoport nitrogénje sp^2 hibridizációból sp^3 -ba kerül. A PICT modell mellett érvelve, nemrégiben megmutatták, hogy olyan DMABN rokon molekulák esetében is észleltek ICT fluoreszcenciát (kettős fluoreszcenciát), ahol a kritikus elfordulás erősen gátolt. Ilyen például a 1-(*terc*-butil)-6-ciano-1,2,3,4-tetrahidrokinolin⁸ vagy a fluorazin.⁹

A legújabb kvantumkémiai számítások¹⁰ azt mutatják, hogy mind a TICT szerkezetnek megfelelő antikoidális, mind a PICT-nek megfelelő kinoidális ICT állapot megtalálható a kritikus energiatartományban. A számítások szerint az antikoidális állapot energiája némileg kisebb és a molekula szimmetriája is csökken ebben az állapotban. A legújabb és legjobb tranziens infravörös^{5,11} és Raman szórás¹² mérések nagyon szép kísérleti adatokat szolgáltatnak, sajnos azonban a kritikus *N*-fenil rezgéseknek nagyon kicsi az oszcillátor ereje, így azok nem mérhetőek megbízhatóan. A színeképek értelmezése döntően itt is kvantumkémiai számításokon nyugszik, és bár az eredmények nem teljesen egyértelműek, inkább a TICT hipotézist támasztják alá.

A gerjesztett állapotok szerkezetére megbízható információt az időfelbontott röntgen-diffrakciós mérésekből remélhetünk, amelyek első eredményeiről^{13,14} a dolgozatban részletesen be fogok számolni. A 4-(diizopropilamino)benzonitril vizsgálata azt mutatja, hogy kristályokban az ICT állapot szerkezete planárisabb mint az alap vagy az LE állapoté.¹⁴

3. Kísérleti módszerek és anyagok

3.1. A kísérleti módszerek ismertetése

Az elnyelési színeképek meghatározására eleinte egy HP 8452a spektrofotométert használtunk 2 nm-es digitalizálási lehetőséggel, majd egy Unicam UV500-at 0,2 nm-es felbontással. Egyes méréseknél ugyanerre a célra egy 77 – 553 K hőmérséklettartományban termosztálható Cary 100 UV-VIS spektrométer is rendelkezésre állt.

Fluoreszcencia-színeképek meghatározására elsősorban egy házi építésű (PAR 1140 A/B detektor), kalibrált kvantumfluorimétert használtam, amelynek 1 nm-es a felbontása. Bár a készülék használata lassú és körülményes, az érzékenysége meglehetősen nagy. Szintén felhasználásra került egy kvantumkorrigált Shimadzu RF-5000 PC fluoriméter (felbontás 1,5 nm), aminek külön előnye, hogy automatizáltsága miatt, vele a fluoreszcencia-színeképek hőmérsékletfüggésének meghatározása hatékony, kényelmes és megbízható volt. Ha lehetőség nyílt rá, Jobin-Yvon Fluoromax3, illetve Fluorolog készülékeken is végeztem méréseket. A fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezőket relatív mérésekkel határoztuk meg, ahol a referencia érték a kininszulfát 1 normál kénsavban mérhető fluoreszcencia kvantumhatásfoka volt ($\Phi_f = 0,546^{15}$). Törésmutató-korrekción nem végeztünk, mert a mi kísérleti elrendezésünk mellett erre nincs szükség.

Az időfelbontott fluoreszcencia-lecsengési görbék meghatározására többnyire egyfoton-számlálási eljárást használtunk. (A naftálimidekkel kapcsolatos kutatásaink

kezdeti szakaszában a velünk együttműködő francia kutatók néhány esetben egy frekvencia-háromszorozott B. M. Industry YAG lézer pumpálta rendszert használtak TSN 506 „Streak-kamera” detektálással, amely kb. 50 ps időfelbontást tett lehetővé.) A legtöbb mérést egy ns felbontású egyfoton-számlálón végeztem. A legutóbbi időkben lehetőség nyílt rá hogy egy Picoquant dióda lézer (404 nm) pumpálta egyfoton-számlálóval is mérhessek. A göttingeni MPI-BPC intézetben egy ps időfelbontású argonion lézer (Coherent Innova 100-10) pumpálta festéklézert (Coherent 702-ICD) használhattam DCM vagy Rodamin-B festékekkel, amelyek frekvenciaduplázás után a 292-335 nm tartományban tették lehetővé a gerjesztést. Az egyfoton-számláló mérőrendszer felbontóképességét az R2803U MCP detektáló egység limitálta kb. 23 ps-os impulzusszélességűvé. A készülékkel, egy-exponenciális lecsengések esetében, 3-5 ps-os élettartamok még elfogadható megbízhatósággal mérhetőek. Esetenként használtunk egy argonion-lézer pumpálta frekvenciakétszerezett, háromszorozott, vagy négyszerezett, Ti-Sa lézert is, aminek valamivel jobb volt a felbontóképessége is (19 ps pulzusszélesség). Ennek a rendszernek nagyobb volt a fényereje, és lehetővé tett olyan vizsgálatokat is ahol a gerjeszteni kívánt molekulát a 270-280 nm-es tartományban kellett besugározni.

A triplett gerjesztett molekulák mérését általában egy excimer lézer (többnyire egy Lambda Physik EMG 101, XeCl, 308 nm) pumpálta mérőrendszeren végeztem tranziens-elnyelési detektálás mellett. Néhány esetben, amikor a 308 nm-es gerjesztés nem volt előnyös, nitrogén lézert (337 nm), illetve frekvencia négyszerezett Nd-YAG lézert (266 nm) használtam gerjesztésre. A detektáló vonal Xe lámpát, szűrő egységeket, 1×1 cm-es termosztálható kvarcküvetében fagyasztásos eljárással levegőmentesített mintát, kvarc lencsét, Applied Photophysics monokromátort és fotoelektronsokszorozót (1P28 vagy RCA928) tartalmazott. Az áramjelek digitalizálását egy Hitachi 6041(Z) oszcilloszkóp végezte 50 ps/csatorna időfelbontással. A triplett molekulák színeképeinek meghatározása a szokásos eljárással pontonként történt. A triplettképződés kvantumhasznosítási tényezőinek meghatározásáról külön fejezetben (3.3. fejezet) számolok be.

3.2. Anyagok.

A disszertációban bemutatott kísérletekhez felhasznált anyagok jelentős része a kereskedelmi forgalomban beszerezhető volt (többnyire Aldrich vagy Fluka). Ezeket minden esetben tisztításnak vetettük alá, ahol az utolsó lépés a preparatív vékonyréteg-kromatográfia (PLC) volt. A göttingeni vizsgálatoknál preparatív HPLC-vel történt a fluoreszkáló vegyület tisztítása (általában közvetlenül a mérés előtt), mivel a minta szennyezőanyag-mentessége az amino-származékoknál igen kritikus. A DMABN-rokon vegyületek fény hatására elbomlanak, a bomlástermékek általában erősen lumineszkálnak az LE gerjesztett állapot fluoreszcencia-tartományában. Mivel a kinetikai méréseknél az LE fluoreszcencia-lecsengés preexponenciális tényezőinek aránya kulcsfontosságú, a minta tökéletes tisztasága alapkövetelmény.

Vizsgálataink természetéből adódóan számos modellvegyületünket nem lehetett megvásárolni. Budapesten állítottuk elő a legtöbb naftálimidet, többnyire egyszerű kondenzációs reakcióban a megfelelő anilimból és dikarbonsav-anhidridből. Néhány esetben, amikor az oldatfázisú kísérletek nem vezettek eredményre, vákuum alatt, bombacsőben, olvadákfázisban tudtam csak létrehozni a szterikusan zsúfolt kapcsolódási pontú származékokat. Az *N*-fenilfenantridinon előállítására egy fotokémiai lépést is tartalmazó irodalmi receptet követtem,¹⁶ a származékok szintézisének ezt az eljárást adaptáltam. A fluorennon-származékok előállítására szerves kémikus kollégáim egy kényelmes eljárást dolgoztak ki a Suzuki-szintézis adaptációjával;¹⁷ én csak a tisztítási

munkákat végeztem. A DMABN-rokon vegyületek előállítását német kollégák végezték, míg az isoindolo[2,1-*a*]indol-6-ont irodalmi recept alapján állítottam elő.

A felhasznált oldószerek többnyire az elérhető legjobb minőségűek voltak (Merck Uvasol, Aldrich), és majdnem minden esetben egy alumíniumoxid – aktív szén – szilikagél töltetű oszlopon tovább tisztítottam.

3.3. A triplettképződés kvantumhasznosítási tényezőjének mérésére kifejlesztett eljárás

A fotofizikai vizsgálatok egyik kulcsmozzanata a triplett kvantumhasznosítási tényező meghatározása. A belső konverzió hatásfokának, és annak segítségével a megfelelő fotofizikai reakció sebességének a számításához is a triplettképződés kvantumhatásfokán keresztül vezet az út. Magának a triplett állapotú molekulának a spektroszkópiája, és eltűnésének kinetikai vizsgálata sokkal kevesebb érdeklődést vonzott. Direkt tranziens-elnyelési mérésekből a Φ_{isc} nem határozható meg közvetlenül, mivel a mérhető $\Delta A_0 = c_0 \epsilon l$ -ben (kezdeti abszorbanca változásban) szorzó tényezőként a triplett gerjesztett állapotú molekula (a továbbiakban triplett molekula) moláris elnyelési együtthatója is szerepel. Sokféle triplett hatásfok meghatározás ismert,¹⁸ köztük nem egy igen egzotikus, de széles körben használható, megbízható módszer már kevesebb van. Az egyik a fotoakusztikus emisszió mérése,¹⁹ a másik az azzal rokon „hőlencse módszer” (thermal lensing).²⁰ Mindkettőnek sok buktatója van. Az utóbbi módszer előnye, hogy viszonylag egyszerű műszerezettséget igényel. Talán a legelterjedtebbek az energiaátadáson alapuló eljárások, amelyek természetüknél fogva elsősorban hosszabb élettartamú (legalább 20 - 50 μs) triplett molekulák képződési hatásfokának meghatározására alkalmasak. Az eljárás lényege, hogy mivel az energiaátadás sebessége gyors, (sokszor diffúziókontrollált sebességű), ha megfelelő körülményeket tudunk létrehozni, közel 100 %-os hatásfokkal tudjuk konvertálni a mérendő triplett molekulákat az ismert moláris elnyelési együtthatójú, jól mérhető gerjesztett molekulává. (Ha a mérni kívánt triplett állapotú molekula energiája kicsi volt, akkor azt alkalmaztuk akceptorként.²¹ Ilyenkor ismert triplett kvantumhasznosítási tényezőjű, hosszú élettartamú energia donort használtunk, és a detektálást a célmolekula triplett-triplett elnyelési színeképének egy alkalmasan megválasztott hullámhosszán végezzük.)

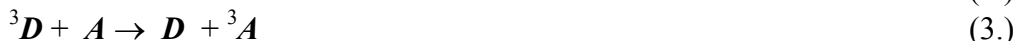
Acetonitrilben a benzofenon az ideális donor ($\Phi_{isc} = 1.00$), ha 100 %-os energiaátadási hatásfokot tudunk elérni, akkor a benzofenont nem tartalmazó és tartalmazó minták tranziens-elnyelési jelének az aránya megadja a célmolekula Φ_{isc} -jét. (Persze a kinetikai paraméterektől függően még ilyen ideális esetben is korrigálnunk kell például a versengő reakciók, így a triplett-triplett annihiláció hatását, arról nem is beszélve, hogy a nulla időpont definiálása sem mindig egyszerű.) Tapasztalataink alapján kidolgoztunk egy olyan eljárást, amely viszonylag egyszerűen végrehajtható, hatékony és megbízható. Az eljárás lényege nagyvonalakban természetesen ismert volt korábban is, az előrelépés a megfelelő segédvegyületek kiválasztása, a potenciális hibaforrások felderítése és kiküszöbölése volt. Az utóbbit, ha arra lehetőség van, akkor a kísérleti körülmények jobb megválasztásával oldjuk meg, ha nincs, akkor pedig olyan méréseket végezzünk, amelyek alkalmasak a mérés során fellépő torzító hatások korrigálására. A módszer kidolgozása során arra is tekintettel kellett lennünk, hogy a felhasználható gerjesztési hullámhosszak száma limitált. Legfontosabb a XeCl 308 nm-es emissziója, mivel a XeCl a legelterjedtebb excimer lézer töltet. Ritkábban a nitrogén lézer 337 nm-es fénye is használható, míg ha a molekula nem abszorbeál az előbb említett hullámhosszakon, akkor a Nd-YAG lézer negyedik felharmonikusa (266 nm) a legjobb

választás. Ahhoz, hogy a célmolekula triplett állapotát közel 100 %-ban ki tudjuk oltani, annak triplett energiájánál kisebb energiájú, jól mérhető triplett gerjesztett állapottal rendelkező energiaakceptort kell találnunk, amit elegendően nagy koncentrációban tudunk alkalmazni. Ezek a feltételek eléggé behatárolják a szóba jöhető vegyületek számát, sőt olyant találni, amely nem nyeli el a fényt 308 nm-en, de kicsi energiájú jól mérhető triplett gerjesztett állapottal rendelkezik, szinte lehetetlen. Figyelmünk olyan vegyületek felé fordult, amelyeknél ugyan a közeli UV vagy a látható színekép-tartományban az elnyelés számottevő, de a gerjesztés hullámhosszán a színeképben a moláris abszorpció együtthatójának minimuma van. A 266 nm-es gerjesztés esetében ilyen az antracén, mint ahogy ez a szakirodalomban is ismert volt.²² Mi is sikerrel alkalmaztuk energiaakceptorként az antracént az *N*-fenilpirrolos méréseinkben. További előnye az antracénnek, hogy a gerjesztett állapot triplett-triplett elnyelése 424 nm-en, mintegy $63000 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ -es moláris abszorpciós együtthatóval jellemezhető,¹⁸ és jól mérhető.

Sikerrel alkalmaztuk az antracént 308 nm-es gerjesztés esetében is, de a munka során felismertük, hogy a 9,10-dibrómantracén előnyösebb tulajdonságú, mert 308 nm a molekula moláris elnyelési együtthatója (kb. $140 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$) kevesebb, mint fele az antracénének, így a halogénezett származékot nagyobb koncentrációban lehet használni. A 9,10-diklórantracén az előbbi molekulához hasonlóan előnyös színeképtulajdonságokkal rendelkezik, de mivel a klór-szubsztituensek spin – pálya kölcsönhatása kisebb, mint a brómoké, a triplettképződés hatásfoka kicsit kisebb, míg a triplett élettartama kicsit hosszabb, mint a dibróm-származéké.¹⁸ Méréstechnikailag mindkét tulajdonság előnyös. Az utóbbi időkben a hasonlóan kedvező tulajdonságú perilént használok energiaakceptorként,²³ mert szobahőmérsékleten a perilén triplett kvantumhasznosítási tényezője kicsi. Ennek azért van jelentősége, mert a besugárzó fény 8-15 %-át az energiaakceptor nyeli el, és az általa elnyelt fény is eredményez tranziens-elnyelési jelet. Ezt a hozzájárulását egy olyan vakpróba minta vizsgálatával korrigáljuk, amely csak az energiaakceptort tartalmazza. Természetesen, ha a korrekciók kisebbek, az mindenképp előnyösebb. Hogy az elkerülhetetlen korrekciókkal fellépő terjedő hibákat csökkentsük, relatív méréseket végeztük, ahol a referencia egy jól ismert triplett kvantumhasznosítási tényezőjű molekula volt. Ennek több előnye is van: nem kell ismerni az akceptor abszolút triplett-triplett színeképét, annak bizonytalansága nem jelenik meg terjedő hibaként. Nem szükséges nagyon pontosan beállítani a monokromátort az energiaakceptor gerjesztett állapotának elnyelési maximumára, hanem csak arra kell ügyelnünk, hogy a beállítás a mérés közben ne változzon. Bizonyos extrapolációs hibák is nagyjából kompenzálódnak. A referencia esetében előnyös, ha a molekula szingulett gerjesztett állapotának az élettartama rövid és a fluoreszcenciájának kvantumhasznosítási tényezője kicsi. Továbbá praktikus, ha a triplett gerjesztett állapotú molekula nagy energiájú és hosszú élettartamú, valamint a Φ_{isc} -nek is lehetőleg az egyes érték közelében kell lennie, mivel így nagyobb jelet szolgáltat, és várhatóan értéke is megbízhatóbb.

Acetonitrilben a természetes választás a benzofenon,¹⁸ de ez a molekula sajnos más oldószerekben már nem használható, mert reaktív és többnyire a triplett állapotának élettartama is rövid. A szintén nagyon fontos *n*-hexán oldószerben a fluorenon jó referencia lehetne, de abszorpciója a 308 nm környékén rendkívül gyorsan változik. Végül a legtöbb általunk vizsgált oldószerekben 0,95 körüli triplett kvantumhasznosítási tényezővel jellemezhető *N*-metil-1,8-naftálimidet (NM18NI) választottuk referenciaként. A molekula triplett állapotának hosszú az élettartama (200-250 μs), a vegyület fotokémiaiailag és termikusan stabil és jól tisztítható. A molekula triplettképződési

kvantumhasznosítási tényezőjét több módszerrel is meghatároztuk. Acetonitrilben természetesen a benzofenonnal szemben mértük, míg hexánban 337 nm-es gerjesztéssel a fluorenont használva referenciaként. A többi oldószerben a triplett-triplett elnyelési maximumokon mért tranziens-elnyelési jelek alapján lett meghatározva a Φ_{isc} , feltételezve, hogy az abszorpciós sáv oszcillátorereje nem változik az oldószerrel. Silvia Braslavsky (MPI-BIC, Mulheim) laboratóriumában akusztikus emissziós mérésekkel is ellenőrizték az általunk kapott értékeket. Külön előnye a standardnak, hogy alkoholban is használható, bár ott a triplett kvantumhasznosítási tényező kisebb: etanolban mind az energiaátadási, mind az akusztikus emissziós mérésekből $\Phi_{isc} = 0,85$ -nak bizonyult. Az említett koncentrációviszonyok mellett az energiaátadás időskálája 1 μ s körül van, így korrigálandó veszteséggel akkor kell számolnunk, ha a célmolekula triplett állapotának élettartama jelentősen rövidebb, mint 100 μ s. Normál lézer intenzitások mellett (40 – 100 mJ) a triplett-triplett annihiláció kompetíciója miatt számottevő jelcsökkenést észlelhetünk, ami különösen akkor okoz jelentős hibát, ha kisebb triplett hatásfokokat akarunk meghatározni. Ha 3D energiadonor molekulát az A akceptorral oltjuk ki (annak triplett állapotát detektáljuk), és az energiatranszfer elég gyors a, reakciószkéma a következő:



Egy korábbi, a benzofenon fotoredukciójával foglalkozó tanulmányunkban²⁴ bemutatott eljárást alkalmazva megmutatható, hogy a 3-as reakció hatásfoka $\{\Phi(3.)\}$ a megfelelő reakció sebességi együtthatójának ismeretében könnyen becsülhető. A $[^3D_0]$ értékét legegyszerűbb a mért tranziens-elnyelési jelből becsülni, mivel a 3A moláris elnyelési együtthatója jól ismert.¹⁸

$$\Phi(3.) = \frac{k'_3}{2k_2[D_0]} \ln \frac{k'_3 + k_1 + 2k_2[D_0]}{k'_3 + k_1} \quad (4.)$$

Természetesen az a legelőnyösebb, ha a korrekció kicsi, és mivel az akceptorok triplett állapotának moláris elnyelési együtthatója igen nagy, lehetőség van a kezdeti triplett koncentráció csökkentésére akár a 10^{-6} mol dm⁻³ koncentráció alá is, amikor már a szokásos körülmények mellett a veszteség 1 %-nál kisebb. A kezdeti triplett koncentrációt a gerjesztő lézerfény gyengítésével tudjuk csökkenteni. Az eljárás külön előnye, hogy mivel a fényintenzitás csökkentésének mértéke jól kézben tartható, ha nagy eltérés van a minta és a referencia kvantumhasznosítási tényezője között, a mérendő jelet a lézer intenzitás növelésével megnövelhetjük.

Két (egymással részben rokon) hatás van még, ami meghamisíthatja a fentebb bemutatott módszerrel meghatározott triplett kvantumhasznosítási tényezőket. A jelenség különösen akkor okozhat gondot, ha a fluoreszcencia hatásfoka nagyobb, vagy a szingulett gerjesztett állapot élettartama hosszabb. Az egyik az úgynevezett Förster-féle energiaátadás, amely akkor jelentkezik, ha az energiadonor fluoreszcencia-színképének és az energiaakceptor elnyelési színképének hullámhossztartománya átfed. A kölcsönhatás erősebb, ha nagyobb az átfedés, ha az akceptor koncentrációja nagyobb, illetve ha a megfelelő oszcillátorerők nagyobbak. Esetünkben a Förster-féle energiaátadás többnyire fellép, mert mind az antracén-származékok, mind a perilén esetében, az elnyelési színkép minimumában gerjesztünk, ugyanakkor mindkét vegyületcsalád a 340-440 nm-es tartományban jelentős moláris abszorbanciával jellemezhető. A legtöbb

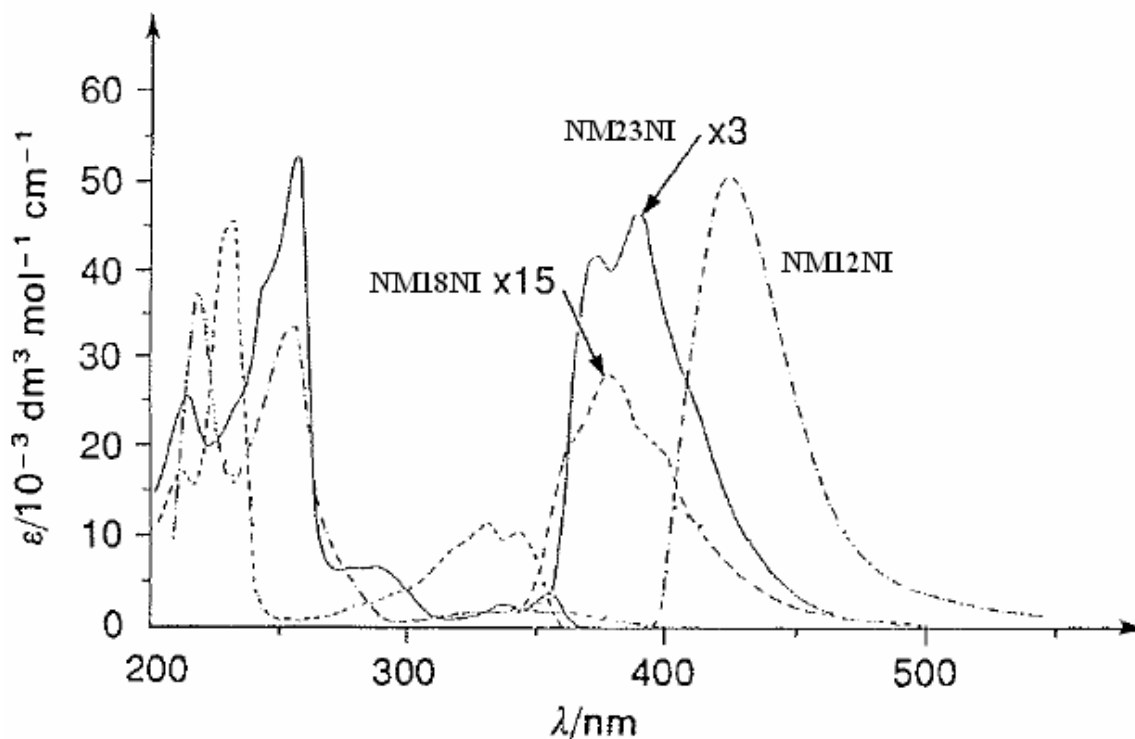
általunk vizsgált molekula fluoreszkál ebben a színeképtartományban. A Förster-féle energiaátadás következtében fellépő kioltás sebessége lényegesen gyorsabb lehet, mint a diffúziókontrollált reakcióké. Az effektus hatására a donor élettartama csökken, ezzel arányosan a donor fluoreszcenciájának és a triplettképződésének a hatásfoka is kisebb lesz a valódinál. Az energiaátadás hatására a szingulett donornál fellépő veszteségnek megfelelő mennyiségű szingulett akceptor keletkezik, ami az akceptor triplettképződés kvantumhasznosítási tényezőjének megfelelően többlet tranziens-elnyelési jelet eredményez.

A fentiekben leírtakkal analóg jelnövekedést okoz a belsőszűrő hatás is: a mérendő molekula intenzív fluoreszcenciáját az energiaakceptor elnyeli, a keletkező szingulett gerjesztett akceptor pedig a megfelelő hatásfokkal termeli saját triplett állapotát. Az elvégezendő korrekciók mértékének meghatározására kísérleti eljárást dolgoztunk ki. Eszerint mérni kell a célmolekula élettartamát az akceptor távollétében és jelenlétében. Az élettartam arányok alapján az elsődleges triplettképződésnél fellépő veszteség könnyen számítható. A két különböző effektus hatására fellépő anomális triplett akceptor képződést együtt korrigáljuk, mégpedig úgy, hogy megmérjük mind a referenciánál, mind a mintáknál, mind a csak akceptort tartalmazó kontroll mintánál a szingulett állapotú akceptor molekula fluoreszcenciaintenzitását. Az arányokból számolható az a korrigálandó tranziens-elnyelési jelintenzitásnövekedés, amit a szingulett gerjesztett akceptor okozott. Itt kell megjegyezni, hogy a standardokat úgy választottuk meg, hogy mindkét hatás elhanyagolható legyen. Nagyon sok minta vizsgálata alapján elmondható, hogy az általában 2-4 ns élettartammal és 0,1-0,2 közötti fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezővel rendelkező DMABN-nel rokon vegyületeknél, (részben, mert az effektusok ellentétes hatást fejtenek ki), a végső korrekció nem több mint a mért jel 2-3%-a. Ugyanakkor az 1-aminonaftalinoknál és az *N*-fenilpirrolokknál a korrekció sokkal nagyobb volt, nemegyszer elérte a 10-20 %-ot is.

4. A vizsgált fotofizikai rendszerek

4.1. Naftálimidek

4.1.1. *N*-alki-naftálimidek összehasonlítása



1.1. ábra: Az *N*-metil-1,2-naftálimid (NM12NI), *N*-metil-2,3-naftálimid (NM23NI) és az NM18NI elnyelési és fluoreszcencia-színképei acetonnitrilben

A naftálimid-származékoknak három alaptípusa van aszerint, hogy az imid-szubsztituens hol kapcsolódik a naftalin gyűrűihez: az 1,2- az 1,8- és a 2,3-naftálimidek. Az 1,8-származék esetében az imid-gyűrű hattaágú, ellentétben a másik két izomerrel, ahol a dikarboxiid-gyűrűk ötszög alakúak. Az alapváz jellemzésére, az *N*-H mellett az *N*-metil-származékok fotofizikai tulajdonságait vizsgáltuk.²⁵ A három *N*-metil-származék szingulettenergiája eltérő, amit már a Hückel-szintű számítások is jól mutatnak. Különösen feltűnő a kisebb szingulettenergia az 1,2-naftálimidek esetében, amelyek, ellentétben a másik két szintelen származékkal, sárga színűek. Az 1,2-naftálimidek legkisebb energiájú elnyelési sávja töltésátviteli jelleget mutat, azaz széles és szerkezet nélküli. Ezzel ellentétben a szimmetrikus származékok színképei jól fejlett rezgési szerkezettel jellemezhetők, amely hatás különösen jól látható hexánban.

Amint ezt publikációnkban megmutattuk az eltérő szingulettenergia eltérő fotofizikai viselkedést eredményez:²⁵ a kisebb szingulettenergiájú származékok élettartama hosszabb, következésképpen a megfelelő fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezők sokkal nagyobbak.

1.1. táblázat: A három *N*–metilnaftálimid fontosabb fotofizikai paraméterei.

vegyület	Oldószer	λ_f^{\max} / nm	τ / ns	Φ_f	Φ_{ISC}	Φ_{IC}
NM12NI	<i>n</i> -hexán	414	34	0.24	0.68	0.08
	Acetonitril	450	67	0.75	0.20	0.05
NM18NI	<i>n</i> -hexán	349	0.025	0.001	0.95	0.05
	Acetonitril	359	0.145	0.03	0.94	0.03
NM23NI	<i>n</i> -hexán	351	4.6	0.06	0.83	0.11
	Acetonitril	369	8.0	0.24	0.71	0.05

Hőmérsékletfüggő fluoreszcencia-élettartam, fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényező és a triplettképződés kvantumhasznosítási tényezőjének mérések alapján megmutattuk, hogy az izomerek eltérő viselkedése döntően egy hőmérsékletfüggő spinváltó folyamat (angolul “intersystem crossing”, ISC) számlájára írható, amely egy spin-tiltott, de szimmetria-megengedett, közel azonos energiájú szingulett és magasabb triplett állapotok között lejátszódó reakció következménye ($^1S \rightarrow ^nT$). A naftálimidek legkisebb energiájú szingulett állapota $\pi\pi^*$ karakterű, amit a hosszú radiatív élettartam és a színeképek oldószerpolaritás-növekedésekor fellépő batokrómikus eltolódása is alátámaszt. Mivel az $^1S \rightarrow ^nT$ átmenet szimmetria-megengedett, a nT állapot minden bizonnyal $n\pi^*$ jellegű.²⁶ A termikusan aktivált ISC csatorna létét alátámasztja az *N*-metil-1,8-naftálimid (NM18NI) fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezőinek különböző polaritású oldószerekben mérhető hőmérsékletfüggése. Ha az $\ln\{(1-\Phi_f)/\Phi_f\}$ kifejezést ábrázoljuk az $1/T$ függvényében, akkor több oldószerben is egyenest kapunk. Amennyiben a hatékony sugárzásmentes energiavesztésért csak egy folyamat a felelős (a vizsgált vegyületnél az ISC), valamint a radiatív élettartam hőmérsékletfüggetlen (ami a kismértékű törésmutató függéstől eltekintve teljesül), az irántangens egy egyszerűen meghatározható becslést ad a termikusan aktivált reakció aktiválási energiájára.

$$\ln \frac{(1-\Phi_f)}{\Phi_f} = \ln \frac{(k_{IC} + k_{ISC})\tau}{k_f\tau} = \dots = \ln\left(\frac{A_{ISC}}{k_f}\right) - \frac{E_{ISC}}{RT} \quad (1.1.)$$

A kísérleti eredmények *n*-hexánban közel aktiválási energia mentes folyamatról tanúskodtak, míg dietil-éterben és acetonitrilben 6,7 illetve 13,0 kJ mol⁻¹ aktiválási energiát mutatnak. Ez az eredmény teljesen összhangban van várakozásunkkal: a $\pi\pi^*$ (1S) állapot energiája csökken, míg az $n\pi^*$ (nT) állapoté növekszik a polaritás növekedésével. Az apoláros *n*-hexánban még aktiválási energia mentes ISC reakció sebessége a polaritás növekedésével lassul, bár a folyamat továbbra is domináns marad. A triplettképződés kvantumhasznosítási tényezője (Φ_{ISC}) az oldószerpolaritástól függetlenül alig kisebb egynél (0,95, 0,95 és 0,94, *n*-hexánban, dietil-éterben és acetonitrilben), ugyanakkor a szobahőmérsékleten mérhető fluoreszcencia-élettartam jelentősen nő a polaritással (0,025 ns *n*-hexánban, míg 0,145 ns acetonitrilben).

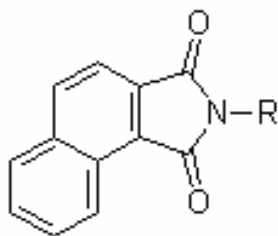
A kérdéses $n\pi^*$ triplett állapot energiája²⁷ várhatóan nem függ jelentősen attól, hogy az imid-csoport hol kapcsolódik a naftalin-gyűrűhöz, mivel tulajdonságát lényegében a karbonil-csoporthoz közeli molekuláreszkek (maga az imid szerkezet) határozzák meg. A $^1S \rightarrow ^nT$ folyamat aktiválási energiája, és ennek következtében sebessége is döntően az 1S állapot energiájától fog függeni, és a spinváltó folyamat sebessége az 1,8-, 2,3- és 1,2-sorrendben csökken. Ez mutatkozik meg az 1,2-naftálimidek meglehetősen hosszú fluoreszcencia-élettartamában.

Az NM18NI-re jellemző gyors ISC reakciónak és a molekula viszonylag pozitív redukciós potenciáljának van még egy érdekes következménye. A molekula normál körülmények között kék fénnel világít, míg acetonitrilben lézerrel besugározva zöld színű emisszió jelenik meg. A jelenség magyarázata²⁵, hogy a molekula energetikája (szingulettenergia, oxidációs és redukciós potenciál) olyan, hogy képes excimer képzésére (a szingulett gerjesztett molekula komplexet képez egy hasonló alapállapotú molekulával), ami batokrómikus eltolódást eredményez. Esetünkben ez az effektus normál besugárzási fényintenzitásoknál nem észlelhető, mivel a szingulett gerjesztett molekula élettartama olyan rövid (145 ps), hogy még diffúziókontrollált sebességű exciplex-képződési reakció esetében sem elegendő a gerjesztett komplex számottevő mértékű képződéséhez. Más a helyzet nagyon nagy fényintenzitásoknál, ahol a triplett-triplett annihiláció domináns szerephez jut a triplett gerjesztett állapot eltűnésében. Az annihilációs folyamatban két triplett gerjesztett molekula ütközésekor, 1/9-ed valószínűséggel, egy szingulett gerjesztett és egy alapállapotú molekula keletkezik egymás közvetlen közelében, ami az exciplex keletkezéséhez előnyös helyzet. (Az annihilációs párok 3/9-e felerészben visszatermeli a triplett molekulát, míg az ütközések 5/9-e valószínűleg disszociatív párt eredményez, következésképpen a gerjesztett molekulák közel fele az exciplexen keresztül dezaktiválódik).

4.1.2. Belső konverzió az *N*-alkil-1,2-naftálimideknél

Az *N*-alkil-1,2-naftálimidek fotofizikai vizsgálatait a következő származékokkal végeztük:²⁸

1.1. szkéma



R = 1-adamantil (N-1-Ada)
R = 2-adamantil (N-2-Ada)
R = norbornil (N-Nb)
R = t-butil (N-t-Bu)
R = ciklohexil (N-Ch)
R = metil (N-Me)

Amint az előző fejezetben megmutattuk, a szingulettenergia csökkenése az *N*-alkil-1,2-naftálimideknél a spinváltó folyamat sebességének drasztikus csökkenését eredményezte; következésképpen a gerjesztett állapotból kiinduló belső konverzió is jól mérhetővé vált. Különböző *N*-szubsztienst tartalmazó vegyületeket vizsgálva azt tapasztaltuk, hogy az elnyelési és emissziós színek gyakorlatilag nem változott, míg a szobahőmérsékletű fluoreszcenciahozam jelentős különbségeket mutatott (1.2. táblázat).

Meghatároztuk a fotofizikai reakciók Arrhenius-paramétereit is: a radiatív élettartam (k_f^{-1}) a várakozásnak megfelelően alig függött a hőmérséklettől, míg a spinváltó folyamat aktivációs energiája jelentős fluktuációt mutatott. Érdekes viszont, hogy a belső konverzió preexponenciális tényezője erősen függ a molekulán belüli „elektrononort” modellező aminoalkil-csoport ionizáció energiájától. Az ugyanezen folyamathoz (IC) tartozó aktiválási energia a 15,1-23,0 kJ mol⁻¹ sávban mozog minden felismerhető tendencia nélkül. Mivel a színek azonos alakúak, a legkisebb energiájú szingulett gerjesztett állapot önmagában nem lehet felelős a belső konverzió sebességének ilyen jelentős változásáért. Feltételezésünk szerint (amit alátámasztanak Hückel és AM-1

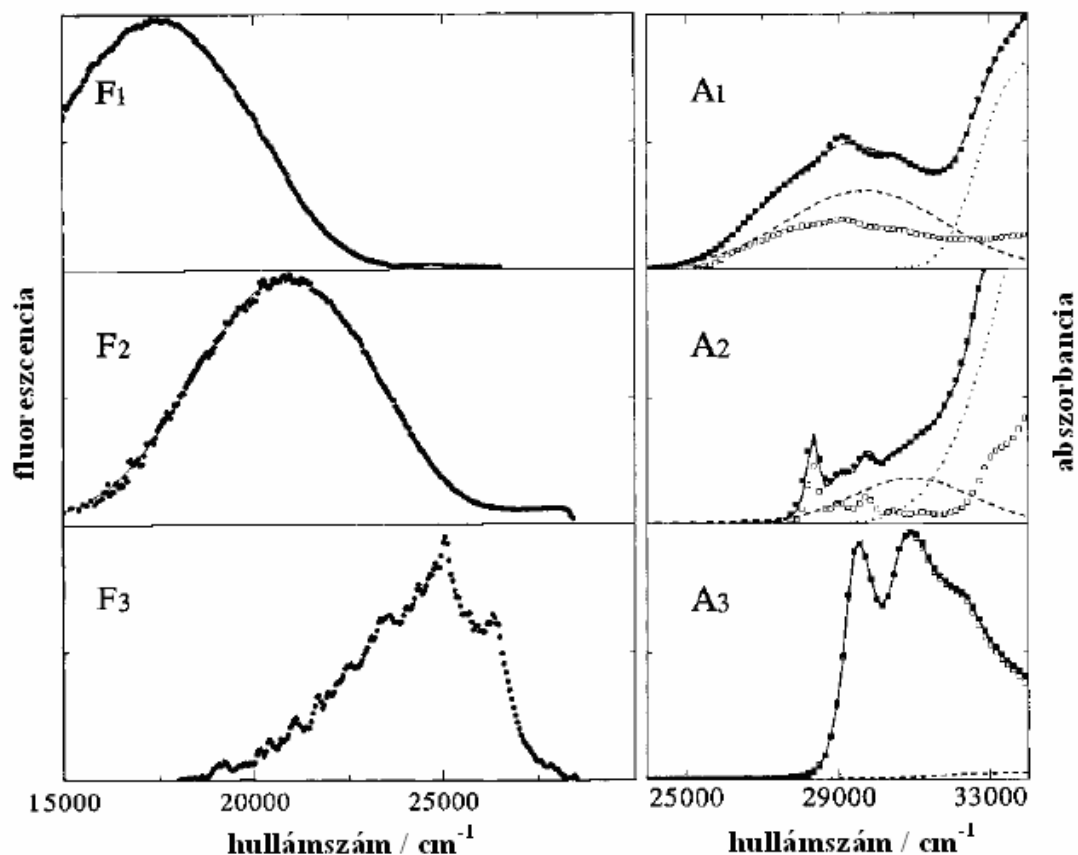
szintű kvantumkémiai számítások is) az S_1 állapothoz viszonylag közel található egy, várhatóan kicsi oszcillátorerővel jellemezhető, töltésátviteli (ICT) állapot, amelyet kvalitatíven egy olyan elektronmozgással lehet jellemezni, ahol az elektron az alkilamino-csoportról (és az oxigén n pályájáról) a karbonil-csoport π^* pályájára kerül. (Az ICT gerjesztett állapot energiájának függenie kell az amino-csoport ionizációs energiájától.) Modellünk szerint ez a közeli szingulett állapot lép rezgési csatolásba a legalsó szingulett gerjesztett állapottal. Ez a hatás az állapot magasabb rezgési szintjein lesz természetesen hatékonyabb, csökkentve az S_1 energiáját (torzítva a felületet), ezáltal könnyebbé téve a rendszer kijutását az alapállapot potenciálfelületére. Az S_2 energiájának kisebb változása elsősorban nem a belső konverzió aktiválási energiájára hat, (azt döntően az határozza meg, hogy az S_1 állapot mely rezgési szintjei aktívak a folyamatban) hanem azzal, hogy a kérdéses rezgési szintnek megfelelő energiánál jelentősen torzul az S_1 felület, ami az S_1 és az S_0 állapot közötti átlépés valószínűségét növeli. Ez a hatás a preexponenciális tényező értékében jelenik meg.

1.2. táblázat: Az N -alkil-1,2-naftálimidek fotofizikai paraméterei n -hexánban

vegyület	τ	Φ_f	Φ_{isc}	Φ_{ic}	k_f	k_{isc}	k_{ic}	A_{ic}	IE
	ns				$10^6 s^{-1}$	$10^7 s^{-1}$	$10^7 s^{-1}$	$10^{10} s^{-1}$	eV
N-1-Ada	0,58	0,0057	0,49	0,50	9,8	85	86	630	7,3
N-2-Ada	0,49	0,0045	0,13	0,87	9,2	27	177	160	7,6
N-Nb	20,7	0,135	0,43	0,44	6,5	2,1	2,1	6,3	7,9
N-t-Bu	1,46	0,011	0,87	0,12	7,4	59	8,2	4,0	8,2
N-Ch	27,7	0,12	0,61	0,28	4,3	2,2	1,0	0,6	8,2
N-Me	35,5	0,26	0,56	0,18	7,5	1,6	0,51	2,0	8,8

4.1.3. N -arilnaftálimidek

Az N -fenilnaftálimidek alapvetően másképp viselkednek, mint a megfelelő metil-származékok: a fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezők nagyságrendekkel kisebbek, a szingulett gerjesztett állapotok élettartama sokkal rövidebb, és a fluoreszcencia-színképek (ellentétben az elnyelési színképekkel) alakja is különbözik az alkil-származékokétól.^{29,30,31} A három alapvegyület színképeit az 1.2. ábrán mutatom be. Az N -fenil-1,8-naftálimid³¹ esetében a fluoreszcencia-színkép látszólag szabályos, lokálisan gerjesztett jellegű (amit szokásos angol elnevezése a „locally excited” után LE-ként jelölök), de alaposabban megnézve megállapíthatjuk, hogy jelentős a Stokes-eltolódás az abszorpció és az emisszió között. A vegyület fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezője rendkívül kicsi (1.3. táblázat), amelyhez természetesen rövid élettartam párosul. Az N -fenil-2,3-naftálimidnél^{29,31} (NF23NI) az LE fluoreszcencia hullámhossztartományában egy rendkívül gyenge, szerkezet nélküli fluoreszcenciát detektálhatunk, míg a minta domináns emisszióját egy vörös irányba eltolódott, (zöld színű), Gauss függvény alakú, nagy félértékszélességű sáv adja. Az N -fenil-1,2-naftálimid (NF12NI) fluoreszcencia-színképében az LE emisszió nem mérhető, csak a különben rendkívül gyenge, rövid élettartamú ICT emisszió.³⁰ (A szingulett gerjesztett NM12NI hosszú élettartamú, intenzív kék fénnnyel világító molekula.)



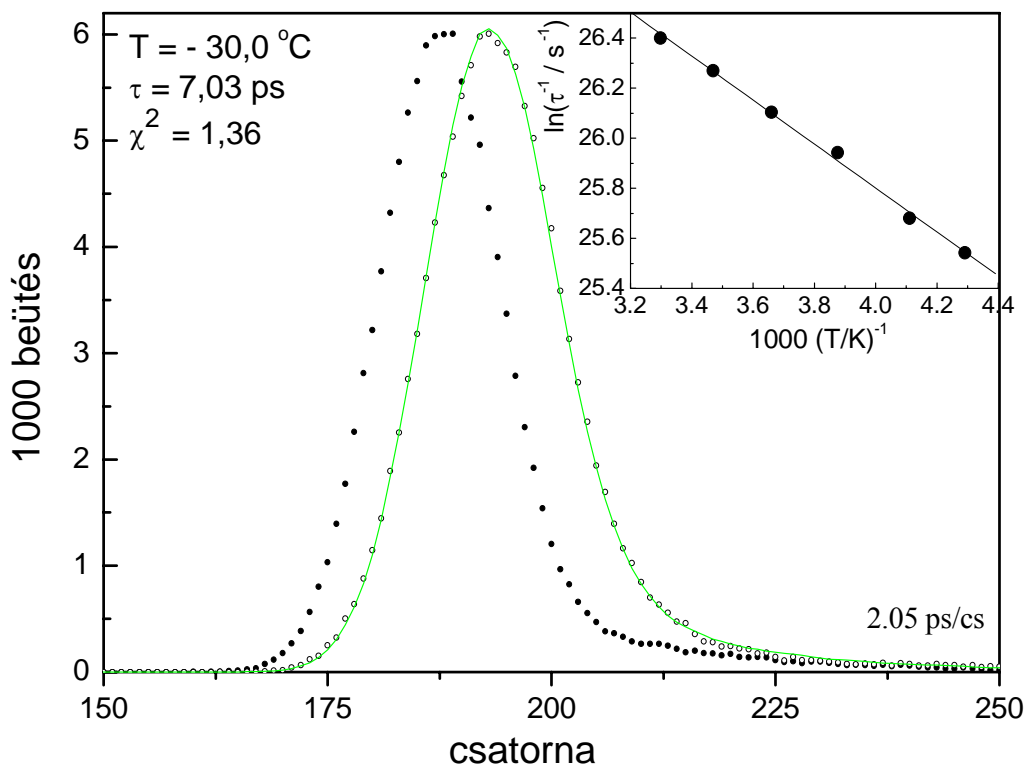
1.2. ábra: Az *N*-fenil-1,2-naftálimid (NF12NI, F₁ és A₁), az *N*-fenil-2,3-naftálimid (NF23NI, F₂ és A₂) és az *N*-fenil-1,8-naftálimid (NF18NI, F₃ és A₃) elnyelési és fluoreszcencia-színképei *n*-hexánban.

1.3. táblázat: A három *N*-fenilnaftálimid fontosabb fotofizikai paramétereit. (Az NF23NI-re vonatkozó adatok a domináns ICT állapothoz tartoznak)

vegyület	oldószer	λ_f^{\max} / nm	τ / ns	Φ_f	Φ_{isc}	Φ_{ic}
NF12NI	<i>n</i> -hexán	550	0,45	0,0003	0,02	0,98
	acetonitril	605	<0,1	0,00003	0,009	0,99
NF18NI	<i>n</i> -hexán	382	<0,001	0,00004	0,10	0,90
	acetonitril	386	0,0036	0,0002	0,11	0,89
NF23NI	<i>n</i> -hexán	475	1,0	0,0067	0,44	0,55
	acetonitril	495	1,3	0,0062	0,24	0,75

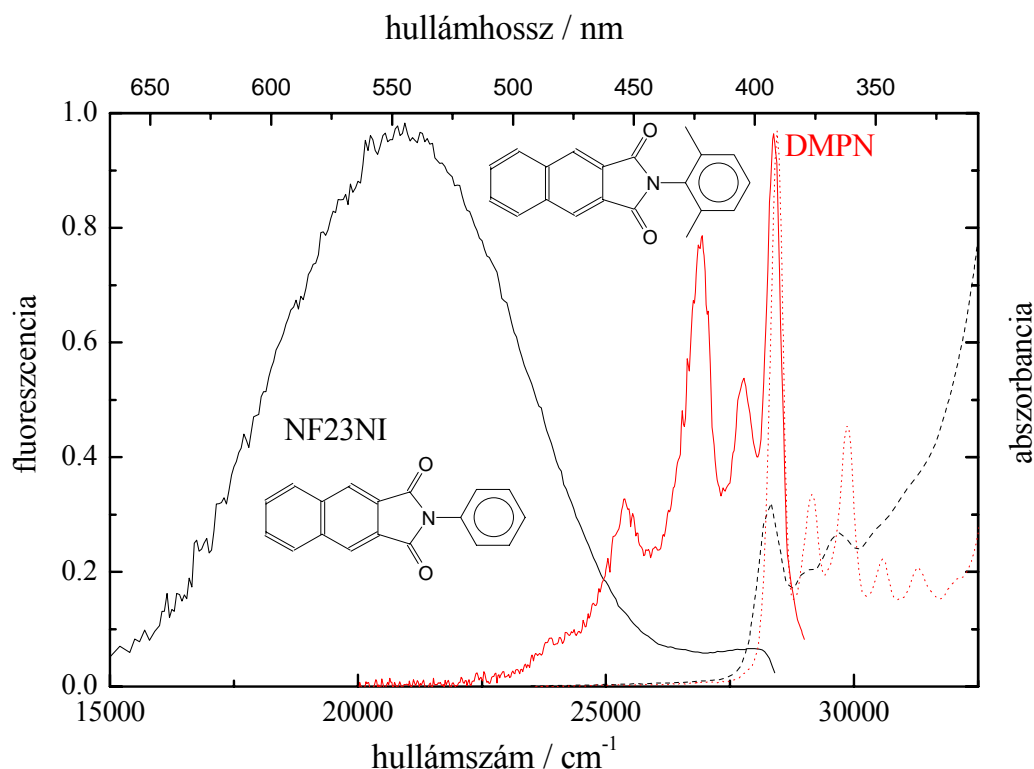
Az *N*-metil-1,8-naftálimidhez hasonlóan a fenil-származéknál is észlelhető, hogy a poláros acetonitrilben lényegesen nagyobb a fluoreszcencia-hatásfok, és hosszabb az élettartam, mint *n*-hexánban. Míg az előbbinél egyértelműen a spinváltó folyamat sebességének a polaritásfüggése a felelős a jelenségért, az NF18NI-nél furcsa módon a domináns spinváltó és a kb. egy nagyságrenddel lassabb belső konverziós reakció sebessége³² együtt változik a polaritás változásával (1.3. táblázat). Az effektus magyarázatához fel kell tételezni, hogy a folyamatoknak hasonló vagy azonos aktiválási állapota van. Ilyen modell az, amikor mindkét folyamat egy nagyobb energiájú (második)

szingulett gerjesztett állapoton keresztül, onnan már közel aktiválási energia nélkül játszódik le.



1.3. ábra: Az NF18NI fluoreszcencia-lecsengési görbéje acetonitrilben -30 °C-on. A teli körök az átviteli függvényt, az üres körök a mért, míg a folytonos vonal az illesztéssel kapott fluoreszcencia-lecsengést mutatják. Az inzertben az energiavesztés sebessége látható Arrhenius-ábrázolásban.

Az NF23NI-nél tapasztalható kettős fluoreszcencia fotofizikájának megértéséhez kulcsfontosságú a fenil-csoporton szubsztituált származékok spektroszkópiájának bemutatása.^{29,31} Ha a fenilen az *orto*-helyzetű hidrogént alkil-csoporttal helyettesítjük az *N*-(2-metilfenil)-2,3-naftálimidnél (oMF23NI, 1.5. ábra) a strukturált LE emisszió jelentősen megerősödik, az *N*-[2,5-di-(*terc*-butil)fenil]-2,3-naftálimidnél (DTBF23NI) az ICT fluoreszcencia már alig észlelhető, míg a *N*-(2,6-dimetilfenil)-2,3-naftálimidnél (DMPN) pedig az utóbbi teljesen el is tűnik (1.4. ábra *n*-hexánban). Ha polárosabb oldószerben vizsgáljuk ugyanezeket a vegyületeket, ugyanezt a tendenciát tapasztaljuk, csak még karakteresebben: acetonitrilben már a DTBF23NI is kizárólag csak az LE állapotból emittál.

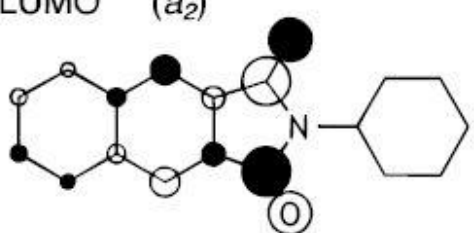
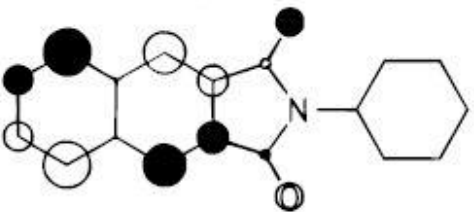
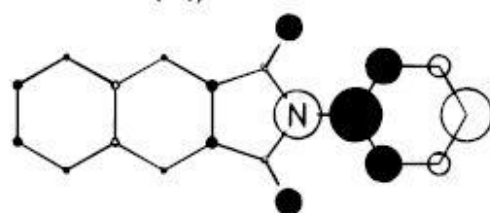


1.4. ábra: Az NF23NI és a DMPN elnyelési és fluoreszcencia-színképei *n*-hexánban.

A jelenség értelmezéséhez először az alapállapotú naftálimidek szerkezetéről kell mondanunk valamit. Röntgendiffrakciós mérések azt mutatják,³³ hogy míg a naftálimid-csoport mindhárom izomernél gyakorlatilag planáris, addig a fenil-szubsztituens, izomerenként eltérő mértékben, kifordult a gyűrűrendszer síkjából. A két sík által bezárt szög 59,2°, 46,5° és 69,4° a 2,3- az 1,2- és az 1,8-származék esetében. Természetesen a konjugáció szempontjából kedvezőbb lenne a koplanáris beállítás, de a karbonil-csoport oxigénje és a fenil-szubsztituens *orto*-helyzetű hidrogénje sztérikusán taszítják egymást. Ez a hatás az NF18NI-nél a legnagyobb, mivel ott az aromás imid-gyűrű hattedű, következésképpen a két karbonil-csoportok által bezárt szög itt a legkisebb. Ezt igazolja, hogy a legnagyobb sík-szög értéket is erre a molekulára kaptuk. Amennyiben *orto*-helyzetben alkil-szubsztituens kerül a fenil-csoportra (bár ilyen vegyületekkel nem végeztünk méréseket) várhatólag a két sík szöge közel merőleges. Még előnyösebb, ha mindkét *orto*-hidrogén helyettesítésre került.

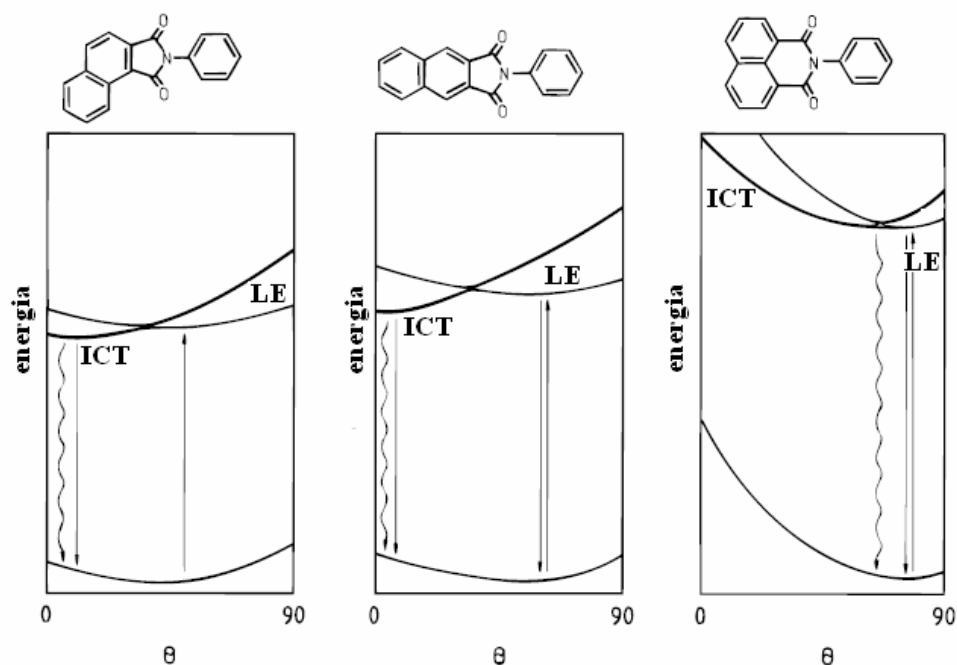
Hückel szintű MO számításokat³⁴ végeztünk több olyan molekulára, amelyeket kísérletileg is vizsgáltunk. Az eljárás bár alacsony szintű, de sokszor eredményesen alkalmazható kvalitatív vagy félkvantitatív összefüggések megértéséhez. Előnye, hogy szemléletes képet ad a molekulapályák jellegzetességeiről, és hogy jól érzékelhető a közelítés bizonytalansága, például, hogy ilyen számításoknál planáris struktúrákat vizsgálunk. (Sok esetben a szemiempirikus eljárások ott is nyilvánvalóan rossz eredményt adnak, ahol az MO számítások jól használhatóak.)

1.2. szkéma: Az NF23NI frontális molekulapályái Hückel szinten. A körök mérete arányos az atompályák hullámfüggvényének amplitúdójával, a teli illetve üres tónus a függvény különböző előjelére utal. (Zárójelben a pálya szimmetriacsoportja látható.)

molekulapályák	energia / β
LUMO (a_2)	
	- 0.1511
HOMO (a_2)	
	0.6629
HOMO-1 (b_1)	
	0.8106

A HOMO-LUMO átmenet, analóg módon az NM23NI-del, tisztán a naftálimid-molekularészhez tartozik, az *N*-szubsztituens nem vesz részt az elektronátlépésben. Így érthető, hogy az NM23NI és a DMPN spektruma nagyon hasonlít egymásra, a merőleges beállású xilidinil-csoport kölcsönhatása a molekula többi részével alig különbözik a metilétől. A pályák energiasorrendje alapján az $S_0 \leftarrow S_2$ abszorpció a HOMO-1 – LUMO átmenethez tartozik. Ebben az esetben az elektronmozgás döntően a fenilimino-csoportról a karbonil-csoport π^* pályájára történik. Fontos észrevenni, hogy a HOMO-1 pályán az *N*-fenil-kötésnek lazító jellege van, azaz ha innen eltávolítunk egy elektront egy olyan pályára, ahol ez a jelleg nem-kötő (LUMO), a kötés meg fog erősödni. Hückel szinten, koplanáris szerkezetet feltételezve, az alap és LE gerjesztett állapotban az *N*-fenil-kötés rendje egyaránt 1,27, míg a HOMO-1 – LUMO átmenettel azonosítható ICT állapotban 1,45. Ha feltételezzük, hogy a kristályokban mért fenil – imid szög ($59,2^\circ$) elfogadható közelítése az oldatban lévő viszonyoknak, akkor az S_0 és S_1 állapotokban a kérdéses kötésrend 1,07-re csökken. Az S_2 állapotban azonban a kritikus szög sokkal közelebb lesz a koplanárisához. A megnövekedett kötésrend számottevő hajtóerőt képez a fenil-csoport elfordulásához. (A kötésrend változások alapján, a szokásos becslési eljárást alkalmazva,

azt kapjuk,³¹ hogy az ICT állapot energiája a forgási relaxáció hatására hozzávetőlegesen 31,4 kJ-lal jobban csökkenhet, mint az LE-é. Az elnyelési színek elemzése alapján (lásd az 1.2. ábrát) a fényelnyelés után közvetlenül a különbség 14,7 kJ-nak becsülhető.) A gerjesztéskor a karbonil-csoport szén – oxigén kötéshossza megnő, és az oxigén hibridizációja is megváltozik. Ez a hatás csökkenti az oxigén és a fenil-csoport *orto*-helyzetű hidrogénjeinek szterikus tasztítását. Továbbá az *orto*-hidrogének pozitívabbá, az oxigének negatívabbá válnak a gerjesztéssel, ami a Coulomb-kölcsönhatásuk következtében szintén energiacsökkenéssel jár, és a planaritás irányába fordítja a fenil-csoportot. (Itt kell megjegyezni, hogy e hatások egy része, ha kisebb mértékben is de az S₁ (LE) állapotban is jelentkezik, így ha kevésbé is, de ott is várható a kérdéses síkszög csökkenése.)

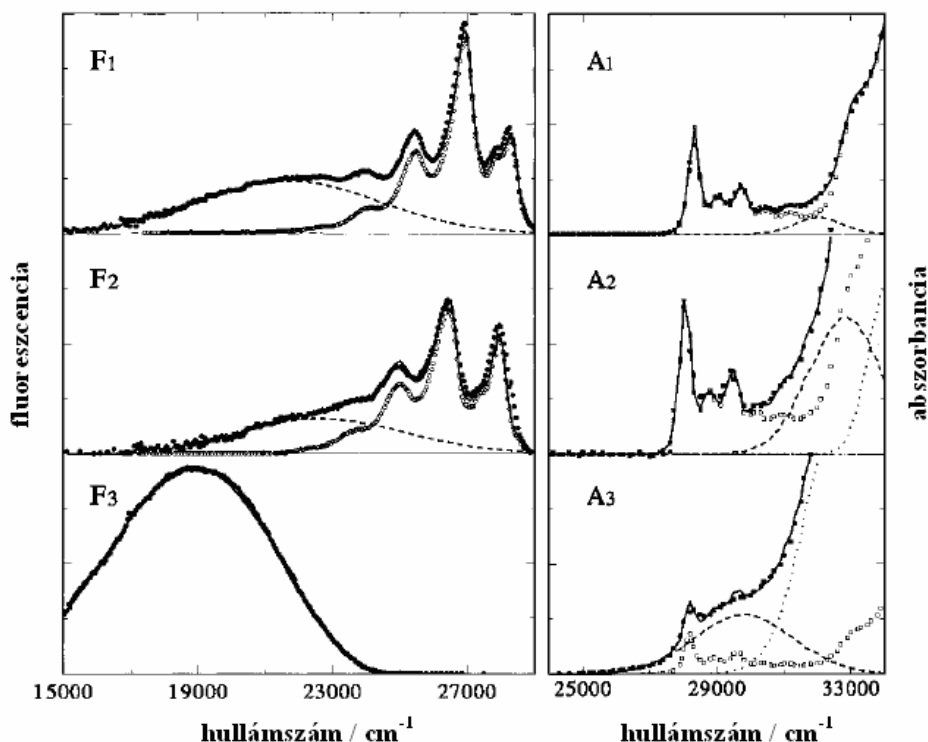


1.5. ábra: A három *N*-fenilnaftálimid-izomer eltérő fluoreszcenciás viselkedését magyarázó ábra. Az abszcisszatengelyen a fenil – naftálimid szögét, mint reakciókoordinátát, míg az ordinátán a megfelelő állapotok energiáját ábrázoltam.

Az 1.2. skémát vizsgálva egyik átmenetnél sem várható nagyon nagy dipólusmomentum-változás. Ennek oka egyrészt az, hogy a szimmetria miatt mind a pozitív mind a negatív töltések súlypontja a szimmetriatengelyre esik, másrészt az elektron-mozgások távolsága sem nagyon nagy. Jellemző tulajdonságnak tűnik viszont az, hogy az S₂ állapotú molekula dipólusmomentuma várhatóan ellenkező irányú lesz ahhoz képest, ami az S₀ és az S₁ állapotú molekulára származtatható.

A modellünk alapján a három *N*-fenilnaftálimid-izomer eltérő fluoreszcenciás viselkedése viszonylag egyszerűen értelmezhető. Az 1,8-izomernél az imid-gyűrű hattanágú, következésképpen nagyobb a szterikus feszülés a fenil-csoport *orto*-hidrogénjei és az oxigének között, ezért ahogy az 1.5. ábrán is látható az S₁ gerjesztett állapot potenciálgörbéje csak egy minimummal rendelkezik. A minimumban a gerjesztett állapotok kölcsönhatása miatt az állapot energiája csökken („distortion”), másrészt a pozíció kismértékben eltolódik („displacement”) olyan koordináták felé, ahol az

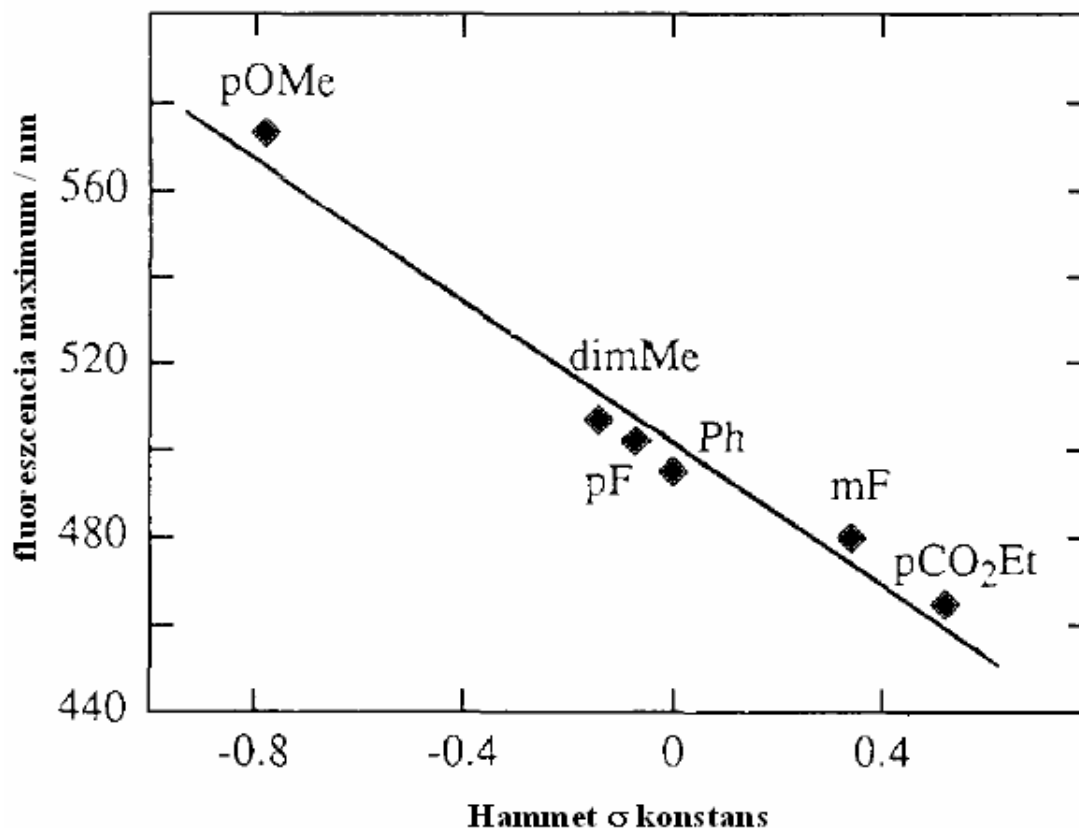
alapállapotú felület energiája már nagyobb. A kettős hatás következményeképpen a fluoreszcencia-színkép alakja ugyan emlékeztet az LE-ére, de számottevően eltolódik a nagyobb hullámhosszak irányába. Ellentétben a 2,3-izomerrel, az 1,2-izomernél nem alakul ki potenciálgát az LE és az ICT állapotok között, így a LE→ICT reakció olyan gyors, hogy az LE emisszió nem detektálható. A gyors reakcióhoz az is hozzájárulhat, hogy az 1,2-izomerek esetében a reakció kevésbé szimmetria-tiltott.



1.6. ábra: Az *N*-(2-metilfenil)-2,3-naftálimid (oMF23NI, F₁ és A₁), az *N*-(4-trifluormetilfenil)-2,3-naftálimid (pTF23NI, F₂ és A₂) és az *N*-(4-metoxifenil)-2,3-naftálimid (pMOF23NI F₃ és A₃) elnyelési és fluoreszcencia-színképei *n*-hexánban. Az üres körök a megfelelő 2,6-dimetilfenil-származék (LE modellvegyület) színképei, míg a szaggatott vonallal a színképek felbontásával kapott ICT sávokat ábrázolom.

A következőkben a naftálimid-típusú kettős fluoreszcencia tulajdonságait mutatom be elsősorban azért, hogy az általunk javasolt modellt igazoljam. A fenil-csoporton *para*-helyzetben lévő szubsztituens a sztérikus tulajdonságokat nem befolyásolja számottevően, ugyanakkor a magasabb elektronállapotok energiájára jelentős hatást fejt ki. Vizsgálatainkhoz az elektronszívó CF₃- (*N*-(4-trifluormetilfenil)-2,3-naftálimid, pTF23NI) és elektronszállító MeO-szubsztituenst (*N*-(4-metoxifenil)-2,3-naftálimid, pMOF23NI) tartalmazó molekulákat állítottuk elő. Az 1.6. ábrát az 1.2. ábrával összevetve láthatjuk, hogy a hexánban mért elnyelési színképeknél, az ¹A₂ állapotához (HOMO – LUMO átmenet) tartozó strukturált elnyelési sáv 0/0 rezgési átmenetének energiája alig változik a szubsztitúcióval. Ellentétben ezzel, a ¹B₁←⁰A₂ (HOMO-1 – LUMO) szerkezet nélküli elnyelési sávjának energiája jelentősen függ a szubsztitúciótól: a *para*-MeO-csoport hatására csökken a *para*-CF₃-csoport hatására, pedig nő. Pontosan ez várható a modellünk alapján: a CF₃-csoport növeli, míg a MeO-csoport csökkenti az

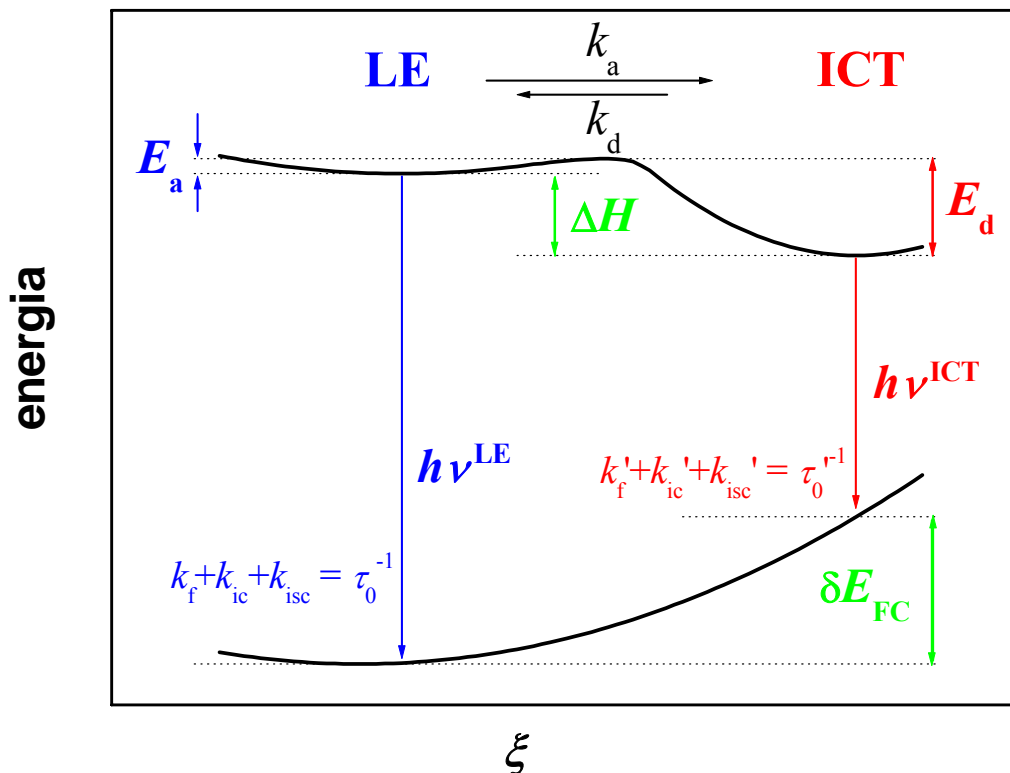
energiakülönbséget az LE és az ICT állapotok között. A fluoreszcencia-színképek alakulása is összhangban van a várakozásunkkal: az elektronszívó *para*-CF₃-csoport bevitelével a rezgési szerkezettel rendelkező LE emisszió jelentősen megerősödik, míg az elektronküldő *para*-MeO-csoport hatására az LE fluoreszcencia teljesen eltűnik.



1.7. ábra: A fenil-csoport *para*- és *meta*-pozícióiban szubsztituált NF23NI-ek ICT fluoreszcenciájának maximuma a szubsztituens elektronküldő természetét jellemző σ^+ Hammett paraméter függvényében. Oldószer: etil-acetát.

Vizsgálatokat végeztünk annak felderítésére, hogy az ICT emisszió maximuma (a fluoreszcencia energiája) hogyan változik a fenil-csoporton végzett szubsztitúcióval.³⁵ Mint azt az 1.7. ábrán láthatjuk, az emissziós energia függ a szubsztituens σ^+ Hammett paraméterétől. (A σ^+ annak az empirikus mérőszáma, hogy az *N*-atom környezetében mennyire változik az elektronsűrűség.) Ez a hatás többféle módon is befolyásolja az ICT állapot energiáját. Egyrészt megváltoztatja az ICT állapot energiáját az alapállapotú molekulában. Másrészt, a szubsztituens hat a szerkezeti relaxáció során fellépő energiaváltozásokra, és végül a különböző állapotokhoz tartozó dipólusmomentumokon keresztül az oldószerrelaxáció mértékét is eltérően befolyásolja. A szingulett gerjesztett pMOF23NI esetében például az ICT állapot energiájának az oldószerrelaxáció hatására fellépő csökkenése várhatóan sokkal nagyobb, mint az LE-é, mivel a *para*-MeO-csoport helyzetéből, és elektronküldő jellegéből következően jelentősen növeli az ICT állapot dipólusmomentumát.

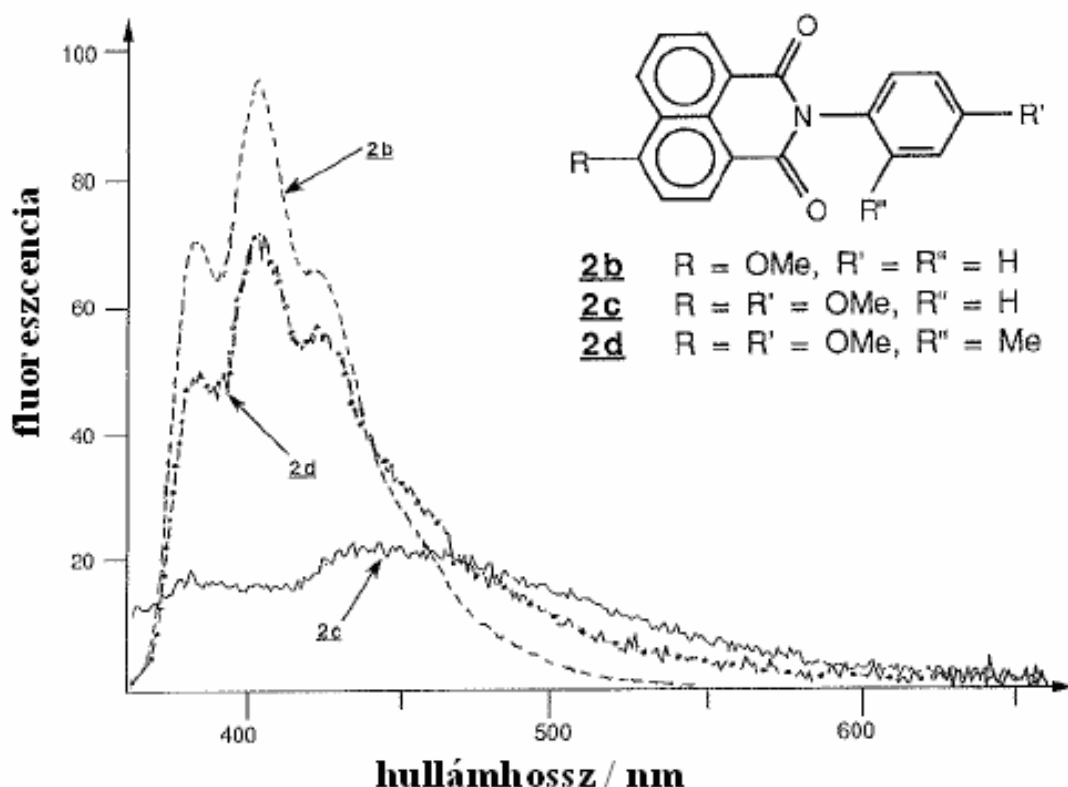
1.3. szkéma: Reverzibilis kétállapotú rendszerek energiadiagramja. ξ egy összetett reakciókoordináta (szerkezeti és oldószerrelaxáció). A többi jelölést lásd a szövegben.



Az 1.3. szkémát vizsgálva azonnal feltűnik, hogy az ICT emisszió energiája ($h\nu^{ICT}$) nem csak azért kisebb, mint az LE-é ($h\nu^{LE}$), mert a gerjesztet állapotban lejátszódó reakció entalpiaváltozásának hatására az ICT állapot energiája kisebb, hanem elsősorban azért, mert az ICT reakció egy olyan geometriai és oldószerrelaxációval jár együtt, amely a fluoreszcenciás átmenet után az alapállapotú molekulának energetikailag kedvezőtlen. Az alapállapotba visszaérkező rendszer jelentős potenciális energiával rendelkezik (δE_{FC} tasztítási energia), amely természetesen gyorsan hővé alakul. Ha a relaxációból származó energianyereség nagyobb, a molekula konformációja és az oldószerburok szerkezete is jobban változik, következésképpen a δE_{FC} is jelentősen megnőhet. Az 1.3. szkéma ξ reakciókoordinátája kifejezi a fenil-csoport elfordulási szögét, az oldószerrelaxációt és a szerkezeti relaxációval együtt járó Coulomb-kölcsönhatás változását is.

Megvizsgáltuk milyen hatása van, ha a MeO-szubsztitúciót nem csak a fenil-csoport *para*-helyzetű hidrogénjén, hanem a NF18NI 4-es hidrogénjén is elvégezzük.³⁶ Az *N*-(4-metoxifenil)-1,8-naftálimid (pMOF18NI), hasonlóan a 2,3-izomerhez, kizárólag az ICT állapotból lumineszkál. Hexán oldószerben mérve a fluoreszcencia kicsi kvantumhasznosítási tényezővel ($\Phi_f = 0,0007$) és rövid élettartammal jellemezhető (0,21 ns). A naftalin molekularészen végzett 4-MeO-szubsztitúció hatására mind az elnyelési mind az emissziós színek eltolódik a vörös irányban, és az LE emisszió intenzitása jelentősen megerősödik. Az *N*-fenil-(4-metoxi)-1,8-naftálimid tisztán LE

fluoreszcenciájának (2b a 1.8. ábrán) kvantumhasznosítási tényezője 0,05 illetve 0,87 hexánban és acetonitrilben. Ha mind a fenil *para*-, mind naftalin 4-hidrogénjét metoxi-csoporttal helyettesítjük (2c a 1.8. ábrán) újra kettős fluoreszcencia észlelhető. Végül, ha az utóbbi molekulánál az anisil-csoporton egy *orto*-metil helyettesítéssel gátoljuk a koplanáris beállást, akkor az az LE emisszió intenzitásának erőteljes növekedésével jár. Az itt leírtak teljesen összhangban vannak modellünkkel, így például Hückel szintű számításokkal is meg lehet jósolni a szubsztitúciók várható hatását.



1.8. ábra: *N*-fenil-(4-metoxi)-1,8-naftálimid-származékok fluoreszcencia-színképe *n*-hexánban

Fontos jellemzője a kettős fluoreszcenciás viselkedésnek, hogy az oldószer hogyan hat a jelenségre. Az ismertetést két részre célszerű bontani: egyrészt a termodinamikai (energetikai) leírásra, másrészt a kinetikai megismerésre. Az oldószer polaritása jelentősen befolyásolja a relaxált gerjesztett állapotok energiáját. Az fény abszorpciója során a molekula a Frank – Condon „állapotba” (FC) jut, ami azt jelenti, hogy a gerjesztett molekula geometriája megegyezik az alapállapotú molekula egyensúlyi geometriájával, és az oldószer szolvátburka is az alapállapotú dipólusnak megfelelő elrendeződésben marad. A gerjesztés kapcsán, a különböző elektrongerjesztett állapotok esetében különböző mértékben, megváltozik a dipólusmomentum értéke és iránya. A szolvátburok átrendeződése, a kedvezőtlen szerkezetből az új egyensúlynak megfelelő szerkezetbe, az oldószer polaritásától és a molekula dipólusmomentum-változásától függő energiacsökkenéssel jár, ami az elnyelési és az fluoreszcencia-színképek eltolódásában nyilvánul meg. A jelenség kvantitatív leírására a Lippert – Mataga egyenletet szokás használni.³⁷ Az egyenletnek több formája ismert, amelyek némileg

eltérő feltételezésekből indulnak ki, alig különböző eredményt adva. A leírás meglehetősen leegyszerűsítő (az oldószer homogén dielektrikum, a részecskék adott rádiuszú (a) dipólok), de egyszerűsége miatt jól használható, és bár a származtatható adatok bizonytalansága nagy, (többnyire ez igaz az alternatív módszerekre is) a mi célunkra, azaz a modellünk igazolására, nagyon jól használható.³⁶

$$\Delta\nu = \Delta\nu_{\text{abs}} - \Delta\nu_{\text{f}} = \frac{2(\mu_{\text{e}} - \mu_{\text{g}})^2}{4\pi\epsilon hca^3} \Delta f \quad (1.2)$$

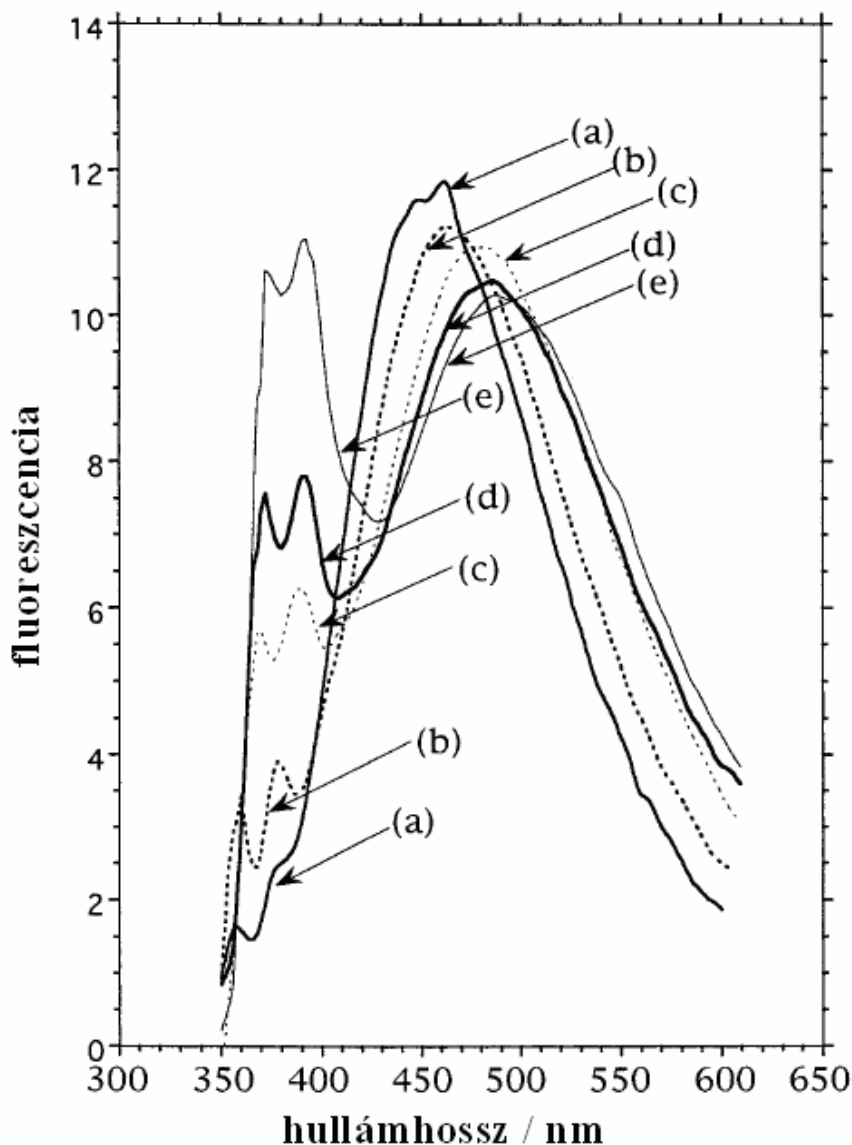
$$\Delta f = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (1.3)$$

A kiértékelés során az elnyelési és fluoreszcencia-színkép maximumának különbségét ($\Delta\nu$, Stokes eltolódás) ábrázoljuk az Onsager-féle oldószerpolaritás-paraméter (Δf) függvényében. Ennek a származtatásnak az előnye, hogy az egyenletben a dipólusmomentum változása ($\mu_{\text{e}} - \mu_{\text{g}}$) szerepel, így nincs probléma a dipólusmomentum-vektor jellegével. A levezetésben a szerzők feltételezték,³⁷ hogy a törésmutatók változása az oldószerek cseréjekor elhanyagolható, ezért a méréshez olyan oldószereket kell használni, ahol ez a feltétel hozzávetőleg teljesül.

1.4. táblázat: Néhány 2,3-naftálimid fotofizikai adatai.

		NM23NI		NF23NI		mFF23NI		pMOF23NI	
		<i>n</i> -hexán	ACN	<i>n</i> -hexán	ACN	<i>n</i> -hexán	ACN	<i>n</i> -hexán	ACN
$E(S_1) / \text{cm}^{-1}$		29320	29030	29330	29210	29300	28980	29300	29200
Φ_{f}		0,06	0,24	0,0067	0,0062	0,0072	0,011	0,0058	0,0004
Φ_{isc}		0,83	0,71	0,44	0,24			0,27	0,007
τ / ns		4,6	8,0	1,0	1,3	1,25	1,68	1,0	0,1
$\Delta\mu /$ Debye	LE	2,5		2,5		4.5		-	
	ICT			3,4		4.9		8	

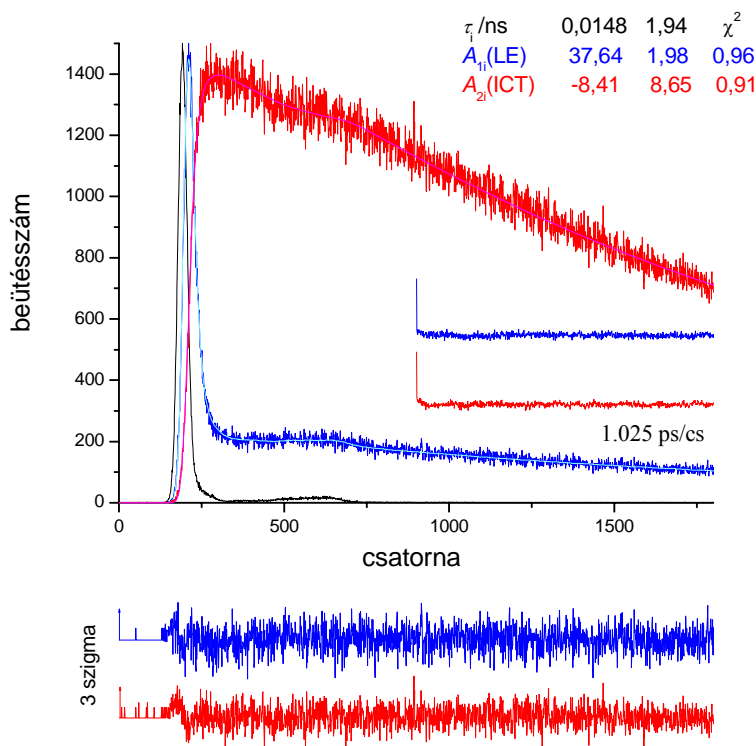
Mint ahogy az 1.4. táblázatból is láthatjuk, a fotofizikai rendszer érdekes és karakterisztikus tulajdonsága, hogy mind az alapmolekulánál, mind például a *meta*-fluor-szubsztituált származéknál az ICT állapot és az alapállapot közötti dipólusmomentum-változás alig nagyobb, mint az LE állapot esetében. Ha azt is figyelembe vesszük, hogy az alapállapot dipólusmomentuma, az LE-vel azonos irányba, míg az ICT-é ellenkező irányba mutat, azt kell mondanunk, hogy az ICT állapot elég furcsa „molekulán belüli töltésátviteli állapot”, mivel dipólusmomentuma valójában kisebb, mint az LE-é. (Ha alaposabban megnézzük az 1.2. skémát, a jelenség kvalitatíven érthetővé válik.) Fontos észrevenni ugyanakkor, hogy az LE→ICT reakcióban, a vektor irányának megváltozása miatt viszonylag jelentős a molekula dipólusmomentumának a változása.



1.9. ábra: A mFF23NI fluoreszcencia-színképe különböző oldószerekben. (a) *n*-hexán, (b) dietil-éter, (c) etil-acetát, (d) butironitril, (e) acetonitril.

Első pillanatban azt várnánk, hogy az oldószer polaritásának alig lesz hatása az mFF23NI fluoreszcenciájára, mivel a dipólusmomentum megváltozása (az alapállapothoz képest) gyakorlatilag ugyanakkora mindkét szingulett gerjesztett állapot esetében. Azonban, amint azt az 1.9. ábrán is látható, nem ez a helyzet:³⁸ az oldószer polaritásának növekedésével a $\Phi_f(\text{ICT})/\Phi_f(\text{LE})$ arány csökken, bár a $\Delta\mu$ -k összehasonlítása alapján az LE→ICT reakció inkább kicsit exothermebbé válik. Ez ellentétes azzal, amit az ember a lineáris szabadenergia összefüggés alapján várna, azaz a reakció minden bizonnyal kinetikai kontroll alatt áll. Hasonló eredményeket kaptunk a fluoreszcencia-színképek hőmérsékletfüggésének analiziséből is. (A Stevens – Bán analízis, egy viszonylag egyszerűen kivitelezhető mérés, amely alkalmas a reakció néhány paraméterének előzetes becslésére.³⁹) A polarításában jelentősen eltérő dietil-éterben és butironitrilben a reakció entalpiaváltozása egyaránt $-7,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ -nek becsülhető, míg a reakció aktiválási energiája szignifikánsan nagyobb a polárosabb butironitrilben ($17,6 \text{ kJ mol}^{-1}$), mint a

sokkal kevésbé poláros dietil-éterben ($12,6 \text{ kJ mol}^{-1}$). Ha az 1.3. szkéma energiadiagramján képzeljük el a polaritás növekedésének a hatását, a polárosabb oldószerben mindkét gerjesztett állapot energiáját csökkentenünk kell. Viszont, ha megfontoljuk azt, hogy az LE-nél azonos, míg az ICT állapotban a gerjesztett állapot dipólusmomentuma az alapállapothoz viszonyítva ellentétes irányban változik, láthatjuk, hogy a szolvátburok jelentős átrendeződése történik a folyamatban. Sőt a relaxált LE állapot szolvatációs energiájának az oldószer polaritásának növekedésével párhuzamos erősödése az ICT állapot képződése szempontjából kedvezőtlen. Az LE állapotnak megfelelő szolvátburok mellett, ha az nem változna a reakció során, a reakció kevésbé exoterm, esetleg endoterm is lehetne. Mivel a reakciókoordinátának tartalmaznia kell a szolvátburok átrendeződését is, elképzelhető hogy a reakció átmeneti állapotának környezetében a molekula szolvatációja is átmenetet képez a két különböző állapotra jellemző szerkezet között.

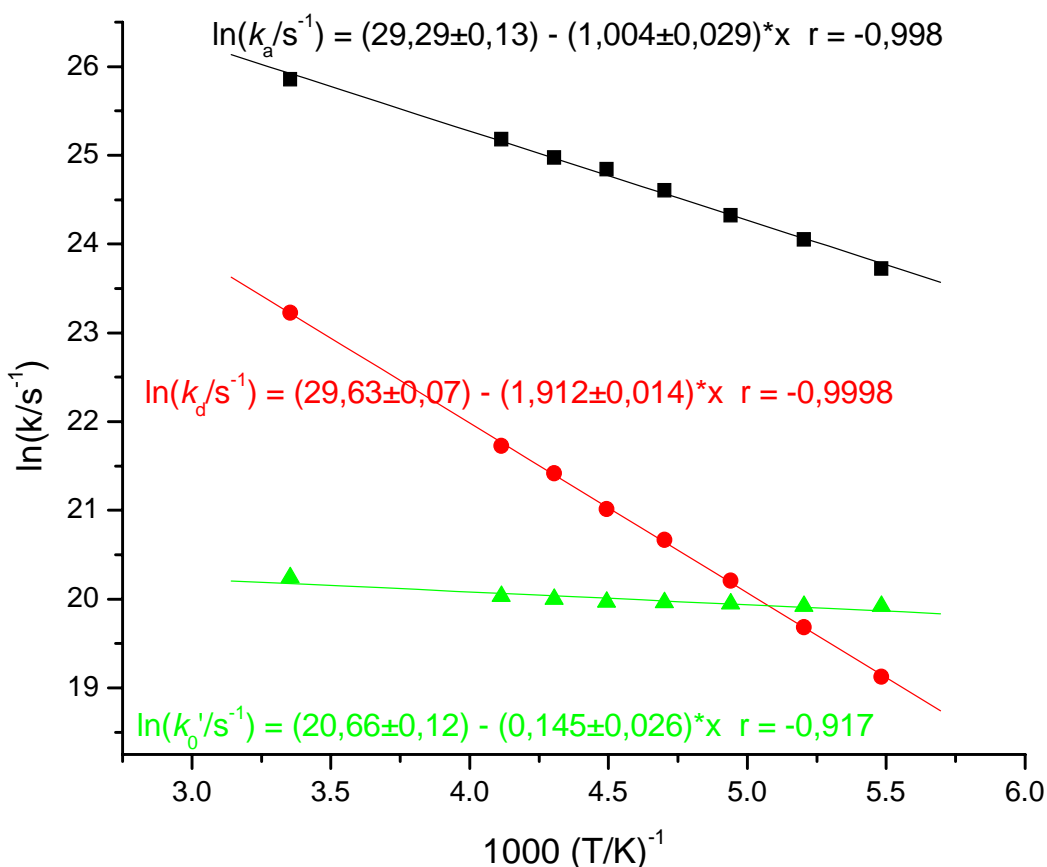


1.10. ábra: mFF23NI fluoreszcencia-lecsengési görbéi acetonitrilben -44°C -on. (gerjesztés 319 nm, LE emisszió: 375 nm, ICT emisszió: 530 nm)

Megvizsgáltuk, hogy vajon a kettős lumineszkáló naftálimidek fotofizikai-kinetikája leírható-e a reverzibilis kétállapotú rendszerek formalizmusával. A harang alakú Stevens-Bán görbék az mFF23NI esetében arra utalnak, hogy igen, ezért a vegyülettel -44°C -on acetonitrilben időfüggő fluoreszcencia-lecsengési méréseket végeztem mindkét emissziós sáv hullámhossztartományában. Az előzőekből egyértelmű, hogy mind az alacsony hőmérséklet, mind a polárosabb oldószer lassítja az LE \rightarrow ICT reakciót, és így nagyobb az esélye annak, hogy a megfelelő időállandók a mérhető tartományba essenek. Az 1.10. ábrán jól látható, hogy a LE \rightarrow ICT reakció sebességére jellemző időparaméter kicsi (14,8

ps) és a preexponenciális tényezők aránya meglehetősen nagy (19), ami arra utal, hogy a visszaalakulás ilyen körülmények között már meglehetősen lassú. Az ICT sávban a preexponenciális tényezők aránya -0,97, ami egyértelműen azt jelzi, hogy a gerjesztés során csak LE állapotú rezgésileg relaxált gerjesztett molekulák képződnek. A származtatható sebességi állandók a következők: $k_a = 6,4 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, $k_d = 3,3 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, $\tau_0 = 5,96 \text{ ns}$ (ez bemenő paraméter, az LE modellvegyület (DTB23NI) hasonló körülmények között mért fluoreszcencia élettartama) és $\tau_0' = 1,87 \text{ ns}$.

Korai publikációinkban²⁹ felvetettük, hogy az NF23NI esetében nem teljesen analóg a helyzet: az alacsony hőmérsékletű etanolban azt tapasztaltuk, hogy az LE fluoreszcencia-lecsengése hosszabb időskálán történik, mint az ICT fluoreszcenciaintenzitás felépülése. Termodinamikai és kinetikai megfontolásokból azt várnánk, hogy az NF23NI és a mFF23NI csak kevésbé különbözik egymástól, sőt az NF23NI esetében még gyorsabb és kevésbé reverzibilis LE→ICT reakció a valószínű. Véleményem szerint ezt, az egyébként reprodukálható kísérleti eredményt az okozta, hogy az alacsony hőmérsékletű etanolban a viszkozitás megnő, és nagyobb viszkozításoknál a kinetikai viszonyok jelentősen megváltoznak, amit a későbbiekben meg is fogok mutatni.

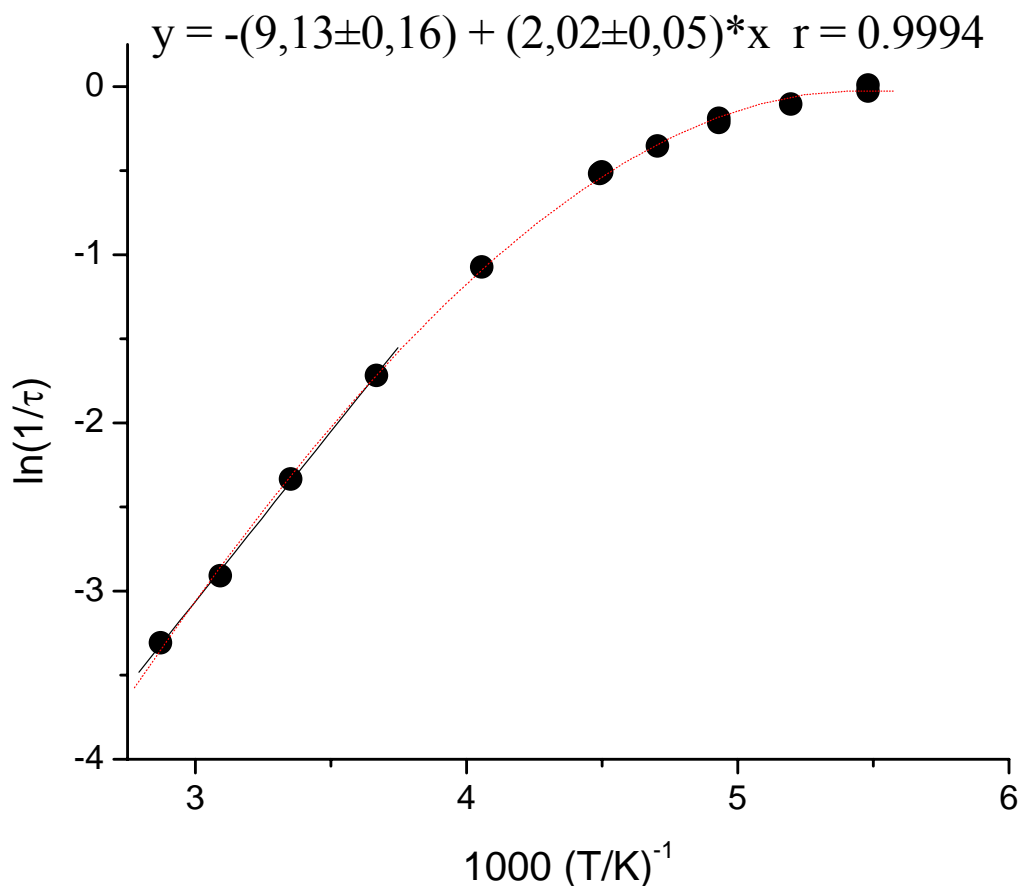


1.11. ábra: A mFF23NI fotofizikai sebességi állandóinak hőmérsékletfüggése propionitrilben.

Alátámasztja az előzőekben bemutatott érvelésem, hogy az NF23NI fluoreszcenciájának propionitrilben mérhető színeképeiből származtatható Stevens-Bán ábra a reverzibilis rendszerekre jellemző haranggörbét mutatja. Az illesztési paraméterek alapján, az NF23NI LE→ICT reakciója exothermebb mint az mFF23NI esetében ($\Delta H^0 = -14,4$ illetve $-5,4 \text{ kJ mol}^{-1}$), míg a reakció aktiválási energiája, a várakozásnak megfelelően, az NF23NI esetében a kisebb ($E_a = 4,6$ a $10,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ -el szemben).

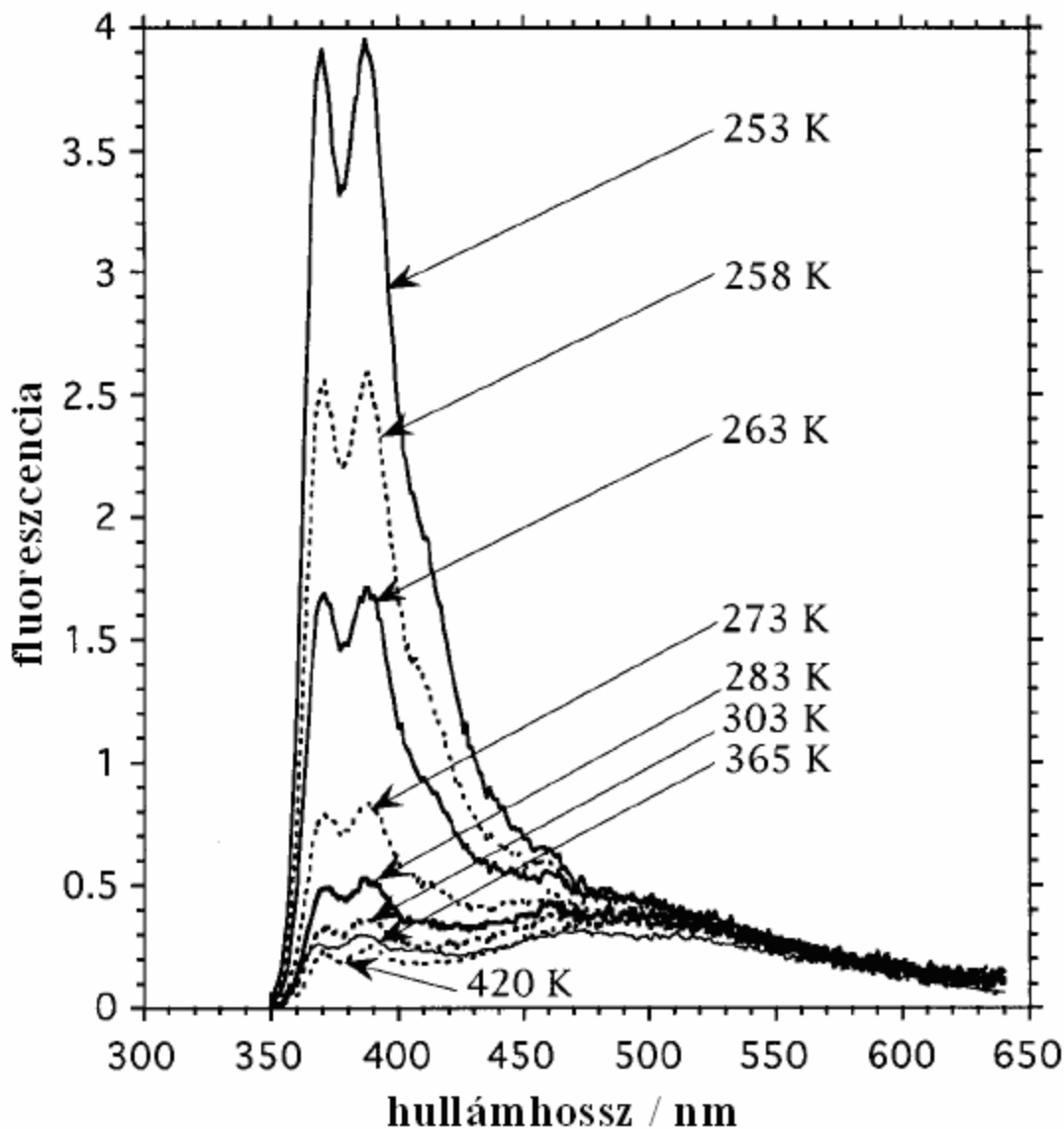
Az 1.10. ábrán bemutatotthoz hasonló méréseket végeztem a mFF23NI-del propionitrilben is. Az 1.11. ábrán az ezekből a mérésekből származtatható fotofizikai reakciósebességi együtthatók hőmérsékletfüggését mutatom be Arrhenius-ábrázolásban. Az LE→ICT reakció aktiválási energiája $8,4 \pm 0,4 \text{ kJ mol}^{-1}$, míg az ICT→LE-é $15,9 \pm 0,4 \text{ kJ mol}^{-1}$, a különbségüként előálló $\Delta H^0 = -7,5 \pm 0,8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Bár tapasztalható némi eltérés a Stevens-Bán ábrázolásból kapott adatokhoz képest, tekintve azok erősen közelítő jellegét a végeredmény mindenképp elfogadható. A τ_0 értéke az 1,6-2,2 ns tartományba esik.

Egy érdekes probléma, hogy mi lehet az oka a kettős lumineszkáló *N*-aril-2,3-naftálimideknél az LE állapot rendkívül kicsi fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezőjének, ami persze az állapot rövid élettartamával is párosul. Természetesen a gyors, esetleg majdnem irreverzibilis LE→ICT reakció mindenképp közrejátszik ebben, de felmerült annak a lehetősége is, hogy megegyező aktiválási állapottal egy hatékony belső konverzió is szerepet játszhat a jelenség kialakulásában. Az átmeneti állapot az ICT reakció esetében szükségszerűen az 1A_2 és az 1B_1 állapotfelületek keresztezési tartományában van, ahol a két állapot rezgésileg csatolódik. Ismert, hogy az ilyen típusú rezgési csatolások a potenciálfelület erős torzulása révén hatékony belső konverziót is indukálhatnak.⁴⁰ A kérdés eldöntésére megvizsgáltuk az *N*-(2-metilfenil)-2,3-naftálimid (oMF23NI) fluoreszcenciás tulajdonságait *n*-hexánban (1.6. ábra). A vegyület érdekes tulajdonságokkal rendelkezik: szobahőmérsékleten a két állapot fluoreszcencia határfoka hasonló, de összegük sokkal kisebb, mint például az NF23NI-é ($\Phi_f = 0,0012$, $\Phi_{isc} = 0,04$). Ez egyértelművé teszi, hogy a rövid élettartamért ($\tau = 97 \text{ ps}$) egy hatékony belső konverziós csatorna a felelős. Ugyanaz az élettartam mérhető mindkét emissziós sávban, ami alátámasztja azt a feltételezést, hogy egy rendkívül gyors folyamatban létrejövő állandósult állapotú rendszert vizsgálunk. Ezt igazolja a Stevens – Bán ábrázolásból származtatható $\Delta H^0 = -4,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ entalpia adat is, ami azt jelzi, hogy az ICT állapot energiája alig kisebb, mint az LE-é. Hexánban az LE→ICT reakció aktiválási energiája ilyen mérésekből nem származtatható, de az oldószer apoláros jellege és az egyensúly gyors beálltából következően annak mindenképp kicsinek kell lennie. Az 1.12. ábrán bemutatott Arrhenius görbe magasabb hőmérsékletekhez tartozó pontjaiból a belső konverziós csatorna aktiválási energiáját kb. $16,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ -nek lehet becsülni, ami arra utal, hogy a belső konverzió aktiválási állapota nem egyezik meg az LE→ICT reakcióéval, hanem valószínűleg egy magasabb (csatolt) rezgési energiaszinthez rendelhető. Következésképpen az LE állapot rövid élettartamáért döntően a gyors LE→ICT reakció a felelős.



1.12. ábra: A oMF23NI-del *n*-hexánban mérhető fluoreszcencia-lecsengés domináns (hosszabb) élettartam-paraméterének hőmérsékletfüggése.

A naftálimid-típusú kettős fluoreszcencia oldószerfüggését vizsgálva figyeltünk fel arra, hogy a fluoreszcencia-színkép alakja jelentősen függ az oldószer viszkozitásától.³¹ A vizsgálatokat elsősorban triacetin oldószerben végeztük, mert poláros és ugyanakkor aprotikus oldószert kerestünk, hogy elkerüljük a hidrogénhidas komplexképződéssel járó komplikációkat. A triacetin ilyen szempontból ideális, mert kellően tiszta állapotban elnyelési színképe előnyös, és viszkozitása igen gyorsan nő a hőmérséklet csökkenésével. Mindhárom izomer-csoportban tapasztaltuk jelentős viszkozitásfüggést.³¹ Az NF18NI-nél a Stokes-eltolódott LE fluoreszcenciaintenzitása nő kb. ötszörösére 60 °C hőmérséklet-csökkenés hatására (a változás sokkal kisebb nem viszkozus oldószerekben), míg a másik két izomernél a fluoreszcenciaintenzitás növekedése mellett az LE/ICT arány is megváltozik. Minden esetben az LE fluoreszcencia hatásfoka nő meg jobban, míg az ICT sávban az intenzitásnövekedés sokkal mérsékeltebb. A NF2,3NI származékait vizsgáltuk meg alaposabban, mivel a két emissziós sáv elkülönülése itt a legjelentősebb (1.13. ábra).^{31,38}



1.13. ábra: Az mFF23NI fluoreszcencia-színképe triacetinben különböző hőmérsékleteken.

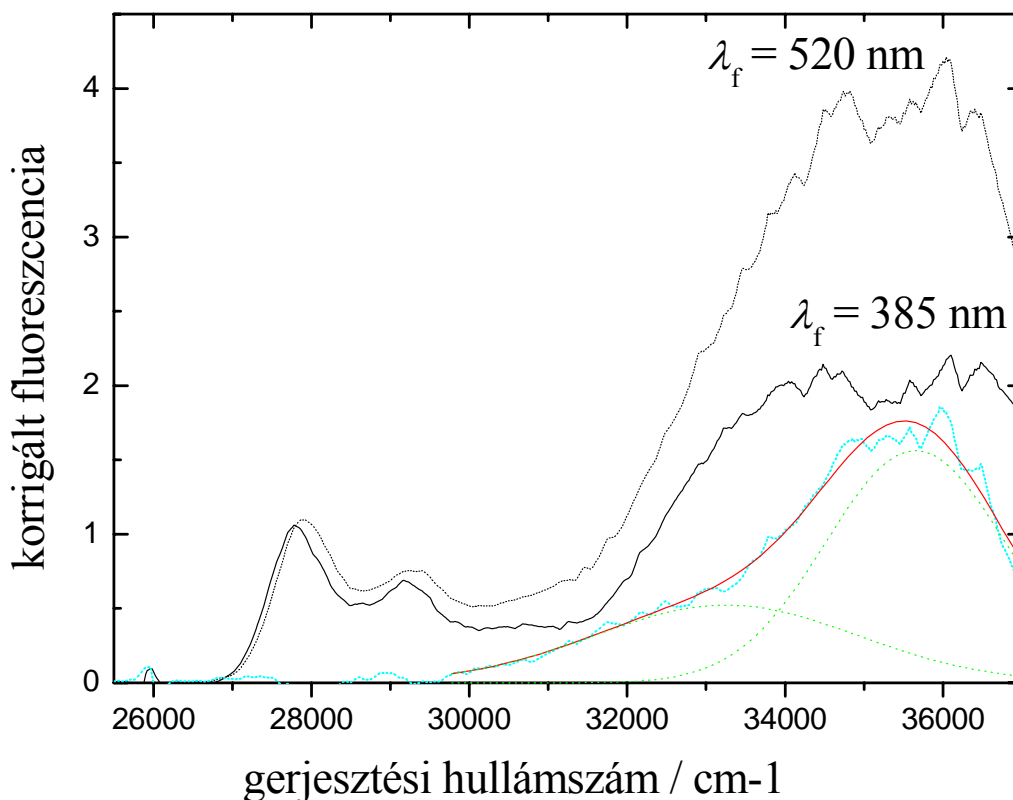
Az 1.13. ábrán látható mérésekből³⁸ könnyen el lehet végezni egy Stevens-Bán analízist: a magas hőmérsékleteken mérhető pontokból (ahol a triacetin viszkozitása különben meglehetősen kicsi) származtatható az LE→ICT reakció entalpiaváltozása, ami gyakorlatilag megegyezik a dietil-éterben és butironitrilben mért adattal. Az alacsony hőmérsékleten mért színképekből a reakció aktiválási energiáját lehet kiszámítani ($E_a = 54,8 \text{ kJ mol}^{-1}$), ami viszont sokkal nagyobb, mint az összehasonlításra használható oldószerekben mérhető adatok. A triacetin viszkozitásának hőmérsékletfüggéséből származtatható aktiválási energia⁴¹ a kritikus tartományban $50,2\text{-}58,6 \text{ kJ mol}^{-1}$, így egyértelmű, hogy a LE→ICT folyamat viszkozitás (diffúzió) kontroll alatt van. A vizsgált tartományban a hőmérséklet, ha nem is jelentősen de változik, ezért ellenőrző méréseket végeztünk triacetin / etil-acetát oldószerelegyen,⁴⁰ illetve megvizsgáltuk, hogy a nyomásváltozás hogyan hat a színképekre triacetin, illetve etil-acetát

oldószerekben.⁴² A triacetin esetében a nyomás növekedése jelentősen növeli az oldószer viszkozitását, míg az etil-acetát oldószernél ez a változás nem számottevő. Az eredmények egyértelműen igazolták, hogy az oldószer viszkozitása az, ami befolyásolja a fluoreszcencia-színképet, elsősorban az LE→ICT reakció sebességének viszkozitásfüggésén keresztül,

Időfelbontott fluoreszcencia-lecsengési méréseket is végeztem triacetinben, a kis viszkozitású oldószerekben egyébként reverzibilis kétállapotú rendszerekre jellemző kinetikai viselkedést mutató mFF23NI-del -10 és -30 °C között. Ezen a hőmérsékleten a triacetin viszkozitása már elegendően nagy ahhoz, hogy mindkét emissziós sávban jól mérhető fluoreszcenciaintenzitás legyen. A lecsengési görbék több-exponenciális jellegűt mutattak (a négy-exponenciális karakter se meglepő ilyen körülmények között), az illesztett paraméterek között -30 °C-on az egyik detektálási hullámhosszon sem volt negatív preexponenciális tényezőjű komponens. -10 °C-on még észlelhető volt a már meglehetősen lassú LE→ICT reakció (200 ps-os lecsengés az LE és hasonló időállandójú növekedés az ICT fluoreszcencia tartományban), de az ICT fluoreszcencia hullámhosszán mért lecsengési görbe preexponenciális tényezőinek aránya ez esetben is jóval nagyobb volt, mint a nemviszkózus közegekben mérhető -1. Ez azt jelzi, hogy az ICT gerjesztett állapot a viszkozitás növekedésével egyre kevésbé a relaxált LE állapotból keletkezik. Természetesen, a rezgésileg gerjesztett 1A_2 vagy más magasabb szingulett gerjesztett állapotok (a detektálási rendszerünk felbontási idején belül) termelhetik az ICT állapotú rezgésileg gerjesztett molekulákat.

Megvizsgáltuk azt, hogy hogyan függ az NF23NI fluoreszcencia-színképe a gerjesztési hullámhossztól, és azt tapasztaltuk, hogy triacetinben -30 °C-on a $\Phi_f(\text{ICT})/\Phi_f(\text{LE})$ arány jelentősen módosul a gerjesztő hullámhossz változásával. Analóg, de kiértékelés szempontjából előnyösebb, ha a két kritikus hullámhosszon mért gerjesztési színképet hasonlítjuk össze. Ez a két hullámhossz természetesen az, ahol a minta csak az LE illetve csak az ICT állapotból emittál. A vizsgálatokat kicsi naftálimid koncentráció mellett végeztük, hogy a hullámhosszal változó abszorbanciából származó torzító hatás elhanyagolható legyen. Az 1.14. ábrán látható gerjesztési színképek közül a 385 nm-en detektált alakja a hasonló körülmények között DMPN-nel mérhető elnyelési színképre hasonlít, míg az 520 nm-es detektálás mellett mérhető sokkal közelebb áll az NF23NI-re (önmagára) jellemző elnyelési színképhez. Ha a színképek eltérését nézzük, akkor két karakterisztikusabb különbséget vehetünk észre. Az első jellegzetesség az, hogy az $^1A_2 \leftarrow ^0A_2$ abszorpcióhoz tartozó 0/0 átmenet energiája mintegy 100 cm⁻¹-gyel (1.4 nm) nagyobb, ha a detektálás az ICT sávban végezzük, mintha az LE emissziós sávban detektálnánk. A másik, talán fontosabb eltérést a 340 nm-nél rövidebb hullámhosszaknál tapasztalhatjuk. Ha a legkisebb energiájú elnyelési sáv elnyelési színképtartományában normáljuk a két gerjesztési színképet, a különbség görbén olyan elnyelési sáv rajzolódik ki, (33250 és 35650 cm⁻¹ maximummal) amelynek megfelelő hullámhosszakon gerjesztve a molekulát intenzívebb ICT fluoreszcenciát kapunk. A fentebb leírtakat úgy értelmezhetjük, hogy a viszkózus triacetin az alapállapotban meglévő konformáció eloszlást és solvatációs viszonyokat mintegy befagyasztja. Azok a véletlen konformációval (vagy solvátburokkal) rendelkező molekulák, amelyek tulajdonságai előnyösebbek az ICT emisszió kialakulásához, vagyis azok ahol a fenil – naftálimid szög közelebb áll a koplanaritáshoz, illetve ahol a solvátburok szerkezete jobban kedvez a 1B_1 stabilizálódásának, azok nagyobb valószínűséggel fogják eredményezni a hosszabb hullámhosszakon fluoreszkáló molekulát. Azok a konformációk viszont, amelyek kedveznek az ICT állapot stabilizálódásának, eltérő

elnyelési színeképet mutatnak: a koplanáris konformációnál szimmetria-tiltott, nagyobb energiájú sávok intenzívebben jelennek meg (például a ${}^1B_1 \leftarrow {}^0A_2$ átmenet).



1.14. ábra: A NF23NI gerjesztési színeképei triacetinben -30 °C-on, valamint a különbségük felbontva két Gauss-függvény alakú összetevőre.

Hasonló magyarázattal szolgálhatunk a 0/0 átmenetek közötti különbségre: az 520 nm-es emisszió detektálásával azokat a molekulákat részesítjük előnyben, amelyek solvatációja kevésbé kedvez az LE állapot stabilizációjának, következésképpen nagyobb is az átmenet energiája.

Alátámasztja az előbb elmondottakat, hogy ha összehasonlítjuk az ezzel a módszerrel, analóg körülmények között megbecsült ${}^1B_1 \leftarrow {}^0A_2$ átmenethez tartozó energiákat. Az pFF23NI, az NFNI és az mFF23NI esetében a kísérleti adatok a következők: 32770, 33250 és 33500 cm^{-1} . Az átmenet energiájának a növekedése összhangban van mind a spektroszkópai várakozásainkkal, mind az 1.7. ábrán bemutatott Hammet összefüggéssel.

4.2. Fenantridinon-származékok

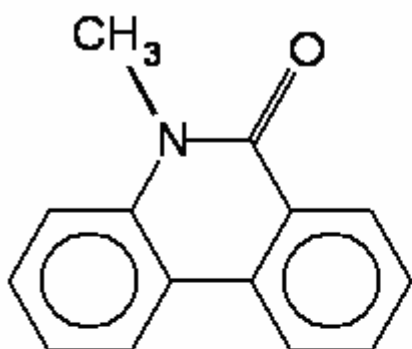
A naftálimid-típusú kettős fluoreszcencia jellemzői alapján eltérnek a korábban leírt molekulák tulajdonságaitól. A naftálimidek megismerése után olyan újabb vegyület-csoportot kerestünk, amelyhez tartozó vegyületek fotofizikája hasonló a naftálimidekéhez, de a vegyületek kémiai szerkezete eltér azoktól. A jelenség lényegéhez tartozik, hogy az alapállapotban közel merőleges síkszögtől a gerjesztés hatására a koplanáris

irányba fordul el az aril-csoport, így célszerűnek látszott a szubsztituenshez képest alfa helyzetű karbonil-csoport megtartása. Az imideknél a szubsztituens egy *N* atomhoz kapcsolódik, így kézenfekvő volt az ötlet, hogy amid-csoportot tartalmazó heterociklusos vegyülettel próbálkozzunk. A benzoesavanilidek gyakran mutatnak összetett fotofizikai viselkedést,⁴³ de a sok lehetséges izomer és konformer miatt nem igazán jó modellvegyületek. A kinolinon- vagy izokinolinon-származékok várhatóan meglehetősen fényérzékenyek, így választásunk a fenantridionokra esett. Megerősítette elhatározásomat, hogy egy érdekes, fotokémiai lépést is tartalmazó, szintézisutat⁴⁴ találtam az alapmolekula előállítására.

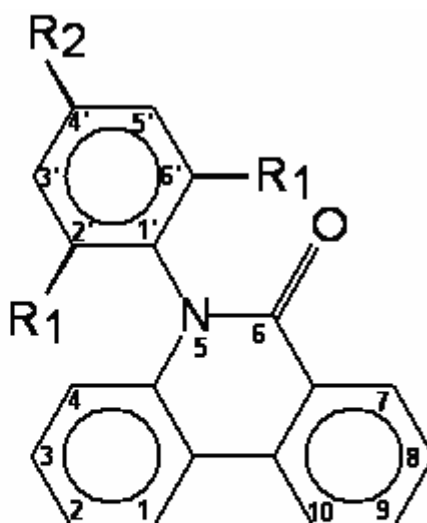
4.2.1. *N*-metil-, *N*-fenil- és fenil-gyűrűn szubsztituált *N*-fenilfenantridionok fotofizikája⁴⁵

Vizsgálatinkhoz a következő származékokat állítottam elő:

2.1. szkéma



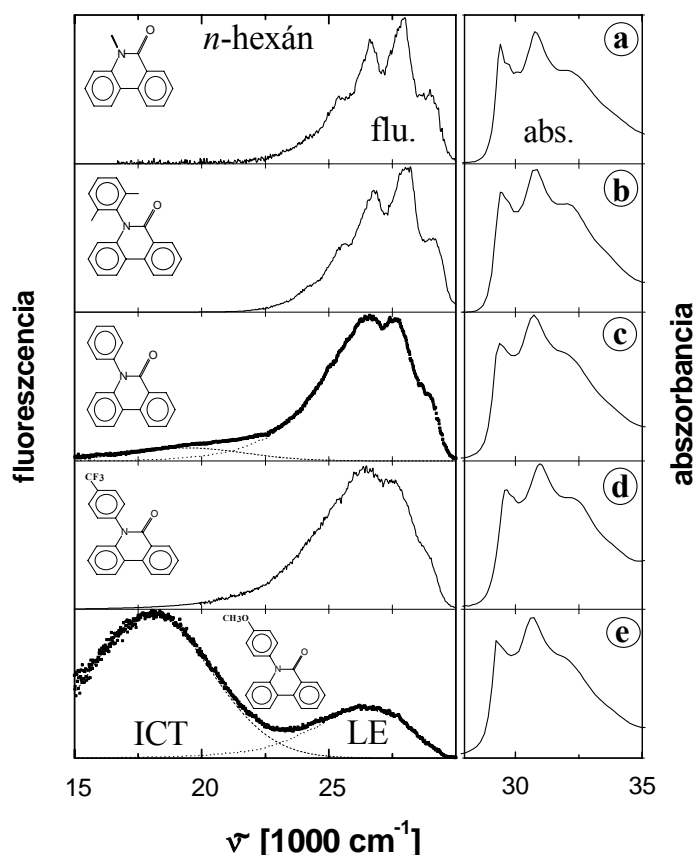
5-metilfenantridin-6(5*H*)-on (MP)



- | | |
|--------------------------|--|
| $R_1 = H, R_2 = H$: | 5-fenilfenantridin-6(5 <i>H</i>)-on (PP) |
| $R_1 = H, R_2 = OCH_3$: | 5-(4-metoxifenil)fenantridin-6(5 <i>H</i>)-on (MOPP) |
| $R_1 = H, R_2 = CF_3$: | 5-(4-trifluormetilfenil)fenantridin-6(5 <i>H</i>)-on (TFPP) |
| $R_1 = CH_3, R_2 = H$: | 5-(2,6-dimetilfenil)fenantridin-6(5 <i>H</i>)-on (DMPP) |

A PP-on végzett röntgendiffrakciós mérések alapján megállapítottuk, hogy a fenantridionil molekularész gyakorlatilag planáris, míg a fenil- és a fenantridionil-csoportok síkjai közötti szög 80,6 °-nak bizonyult. Ez az érték megfelel a várakozásainknak, és jól egyezik a molekulán végzett DFT (B3LYP) SVP számítások eredményével. Az öt vizsgált vegyület elnyelési színe alig különbözik egymástól, ugyanakkor a PP és az MOPP kettős fluoreszcenciás viselkedést mutat. Figyelemre méltó, hogy a DMPP esetében, ahol a planaritás kialakulásának jelentős szterikus akadály van, a molekula fluoreszcencia-színe gyakorlatilag megegyezik az MP-re jellemző erősen strukturált LE emisszióval. Hasonlóan a naftálimidekhez a PP és MOPP esetében is szterikus akadály van a fenil-csoport elfordulásának: ez okozza azt, hogy alapállapotban közel merőleges a fenantridionil- és a fenil-csoport síkja által bezárt szög. A gerjesztéssel a befordulás hajtóereje jelentősen megnő, mivel az ICT állapotban a

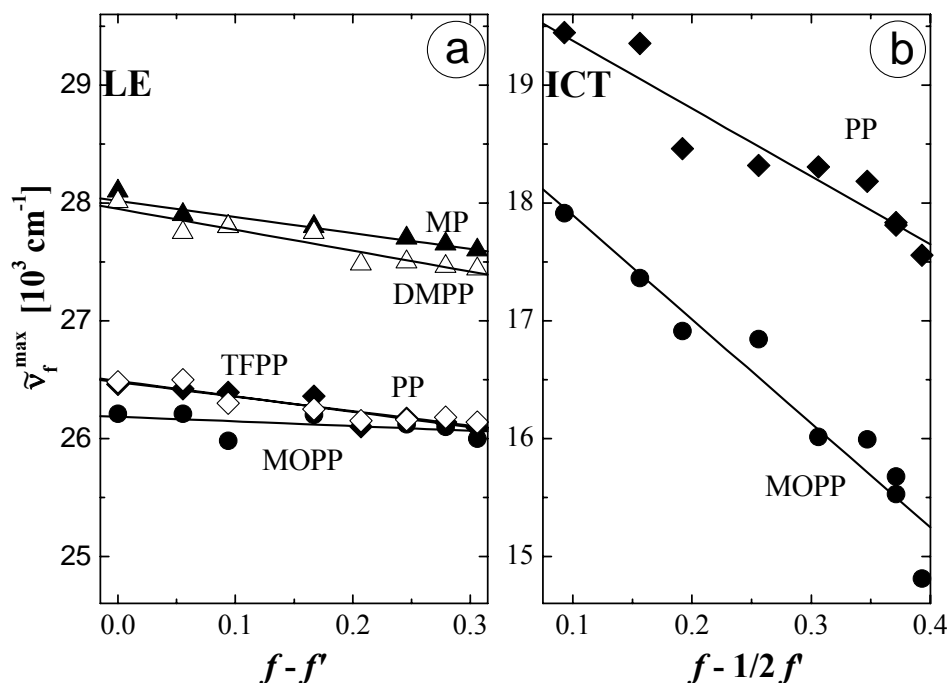
kritikus kötésrend növekszik. Egyidejűleg a befordulás gátoltsága is csökken a karbonil CO kötéshosszának növekedése és az oxigén atom hibridizációjának megváltozása miatt. Hasonlóan érdekes összevetést tehetünk, ha a TFPP, PP, MOPP sorban vizsgáljuk a színeképeket: az elektronszívó *para*-trifluormetil-csoport hatására gyakorlatilag eltűnik az ICT emisszió, míg az elektronküldő *para*-metoxi-csoport jelentősen növeli az ICT fluoreszcencia részarányát (2.1. ábra).



2.1. ábra: Fenantridinon-származékok elnyelési és fluoreszcencia-színeképei *n*-hexánban.

A fluoreszcencia-színeképek oldószerpolaritás-függéséből két következtetés is levonható: egyrészt érdekes módon az ICT/LE fluoreszcencia arány közepes polaritású oldószereknél a legnagyobb.⁴⁵ Másrészt, hogy a fluoreszcencia-maximumok az oldószerpolaritásának növekedésével vörös irányba tolódnak. Az illesztett egyenesek iránytangense alapján (2.2. ábra) elmondhatjuk, hogy az LE állapotok dipólusmomentuma kb. 4.5-5 Debye-jal nő az egyébként kicsi alapállapotú értékhez képest, míg az ICT állapotok esetében ez a változás nagyobb: 7,8 (PP) és 10,2 Debye (MOPP). Megnyugtató, hogy az MOPP ICT állapotának a legnagyobb a dipólusmomentum-változása az alapállapothoz képest, mert modellünk szerint az ICT állapot egy olyan elektronmozgással jellemezhető, ahol az elektron az anizil-csoportról a karbonil-csoportra kerül. A *para*-metoxi szubsztitúció nemcsak az állapot energiáját csökkenti (az anizil jobb elektronküldő tulajdonságú csoport, mint a fenil), hanem a pozitív parciális töltések súlypontja is messzebb kerül a negatívaktól (jelentős mértékben a metoxi-csoportra), így a gerjesztett molekula dipólusmomentuma megnő. (A

fenantridinonoknál a különböző dipólusmomentumokat, így változásukat is, vektorként kellene kezelni, de a megállapítások lényegén a vektoros formalizmus használata sem változtatna.)



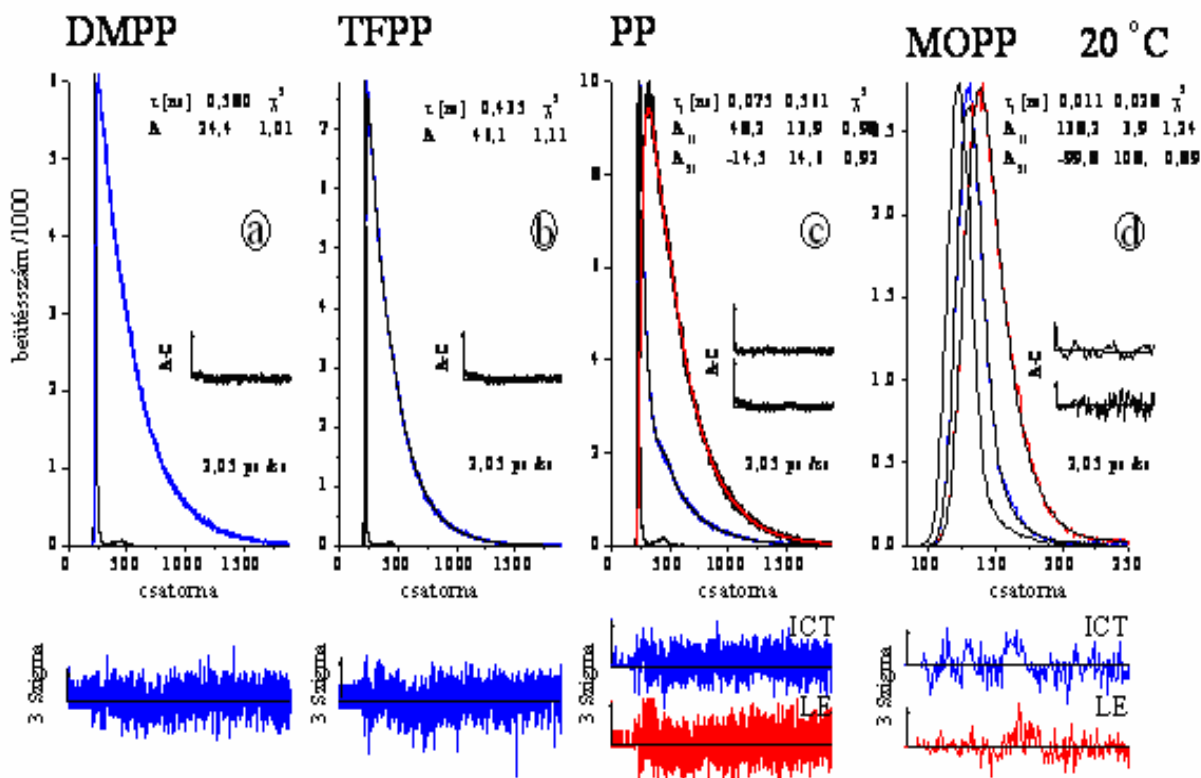
2.2. ábra: A fenantridinon-származékok fluoreszcencia-maximum értékeinek függése az Onsager-féle oldószerpolaritás-paraméterektől.

Az MP és a DMPP esetében a fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezők 0,06 körüli értékeket vesznek fel függetlenül az oldószerrel. Szobahőmérsékleten mindkét molekulánál elsősorban a spinváltó folyamat a felelős a szingulett állapot eltűnéséért (2.1. táblázat). A spinváltó reakció marad a legfontosabb szingulett-fogyasztó reakció a PP és a TFPP molekuláknál is, bár a belső konverziós jelentősége növekszik. Az MOPP-nél már a belső konverzió a domináns energiavesztő lépés.

2.1. táblázat: Az öt vizsgált fenantridinon-származék szingulettenergiája ($E(S_1) / \text{cm}^{-1}$), fluoreszcencia (Φ_f), triplettképződési (Φ_{isc}) és belső konverziós (Φ_{ic}) kvantumhasznosítási tényezője *n*-hexánban és acetonitrilben. (Hőmérséklet 20 °C)

	MP		DMPP		PP		TFPP		MOPP	
	<i>n</i> -hexán	ACN	<i>n</i> -hexán	ACN	<i>n</i> -hexán	ACN	<i>n</i> -hexán	ACN	<i>n</i> -hexán	ACN
$E(S_1)$	29320	29030	29330	29210	29300	28980	29300	29200	29200	28870
Φ_f	0,056	0,059	0,069	0,067	0,033	0,025	0,028	0,043	0,017	0,0019
Φ_{isc}	0,96	0,94	0,92	0,93	0,91	0,48	0,90	0,93	0,18	0,034
Φ_{ic}	-	< 0,01	0,01	<0,01	0,06	0,50	0,07	0,03	0,80	0,96

Mind az öt vegyülettel időfüggő fluoreszcencia-lecsengési vizsgálatokat végeztünk *n*-hexánban és acetonitrilben. Az MP, PP és a TFPP esetében a lecsengés a teljes színekép-tartományban egy-exponenciális jellegűt mutatott. A kettős lumineszkáló vegyületeknél a két különböző sávban mért tranziensek szépen mutatják a reverzibilis kétállapotú rendszerekre jellemző viselkedést: a két-exponenciális lecsengést leíró görbe időparaméterei megegyeznek, míg az ICT sávban mérhető preexponenciális tényezők aránya közel -1 (2.3. ábra). Ez utóbbi érték arra utal, hogy a gerjesztés során kizárólag csak az LE állapotú szingulett molekula keletkezik, és az ICT emisszió detektálási hullámhosszán az LE fluoreszcenciaintenzitása elhanyagolható.



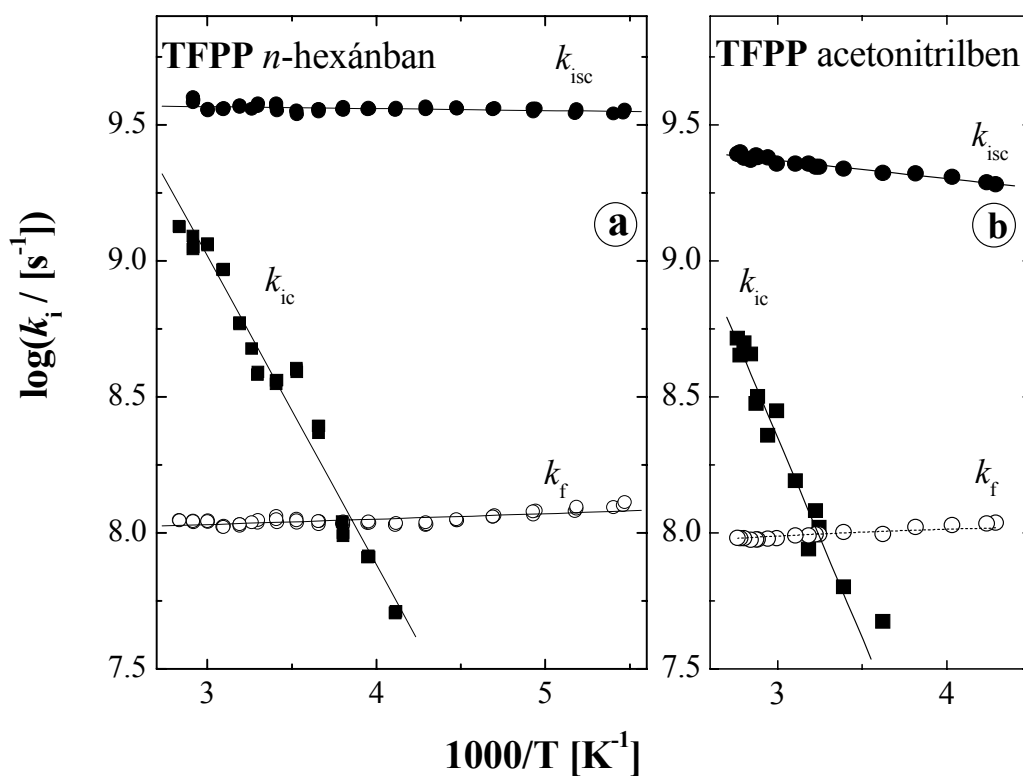
2.3. ábra: Fenantridinon-származékok időfüggő fluoreszcencia-lecsengése acetonitrilben.

Az egy-exponenciális fluoreszcencia-lecsengést mutató vegyületek gerjesztett állapotú reakciósebességi állandóinak ($k_i = \Phi_i / \tau$) hőmérsékletfüggését vizsgálva megállapíthatjuk, hogy az MP és a DMPP esetében a belső konverzió elhanyagolható, és a rövid kb. 0,5 ns-os élettartam hőmérsékletfüggéséért a spinváltó folyamat a felelős. A reakció sebessége viszonylag nagy preexponenciális tényezővel, és egy kicsi, de nullánál szignifikánsan nagyobb aktiválási energiával írható le. Ez arra utal, hogy a hatékony spinváltó folyamatban döntően az LE szingulett állapottal közel azonos energiájú magasabb tripllett szintre történik a spin-tiltott, de szimmetria-megengedett átmenet. Az aktiválási energia ingadozása a kérdéses energiaszintek értékének eltérő változásával magyarázható. Hasonló viselkedés tapasztalható a TFPP esetében, azzal a különbséggel, hogy itt a molekula fotofizikájában, magasabb hőmérsékleteken, egy viszonylag nagy aktiválási energiával rendelkező, termikusan aktivált belső konverziós reakció is szerepet játszik (2.4. ábra).

2.2. táblázat: A kizárólag LE állapotból fluoreszkáló fenantridinon-származékok fotofizikai paramétereit

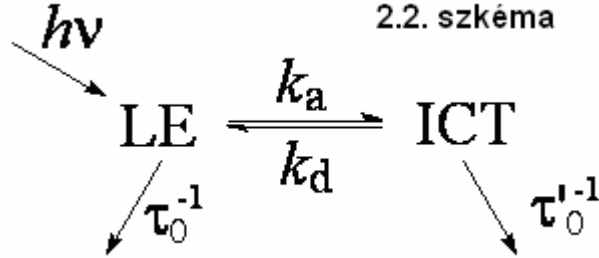
Vegyület	MP		DMPP		TFPP	
Oldószer	<i>n</i> -hexán	ACN	<i>n</i> -hexán	ACN	<i>n</i> -hexán	ACN
τ / ns	0,460	0,435	0,595	0,580	0,240	0,430
$k_f / 10^8 \text{s}^{-1}$	1,22	1,36	1,16	1,15	1,17	1,00
$k_{isc} / 10^8 \text{s}^{-1}$	20,9	21,6	15,5	16,0	37,5	21,6
$k_{ic} / 10^8 \text{s}^{-1}$	0	<0,2	0,2	<0,2	2,9	0,7
$\log(A_{isc} / \text{s}^{-1})^a$	9,60±0,02	9,60±0,02	9,50±0,02	9,50±0,02	9,59±0,04	9,60±0,02
$E_{isc} / \text{kJ mol}^{-1}$	0,67±0,17	1,34±0,08	1,67±0,08	1,72±0,08	0,15±0,1	1,30±0,17
$\log(A_{ic} / \text{s}^{-1})^a$					12,6±0,8	13,2±0,6
$E_{ic} / \text{kJ mol}^{-1}$					23,0±4,1	31,0±3,3

^a A hibahatárok az illesztés 2σ értékén vannak megadva.



2.4. ábra: A TFPP gerjesztett állapotú reakcióinak hőmérsékletfüggése.

A reverzibilis kétállapotú rendszerek mechanizmusát a következő szkéma írja le:



A $\tau_0^{-1} = k_f^{\text{LE}} + k_{\text{ic}}^{\text{LE}} + k_{\text{isc}}^{\text{LE}}$, míg $\tau_0'^{-1} = k_f^{\text{ICT}} + k_{\text{ic}}^{\text{ICT}} + k_{\text{isc}}^{\text{ICT}}$, azaz a megfelelő állapotból induló sugárzásos és sugárzásmentes reakciók sebességi együtthatóinak összege a k_a illetve a k_d nélkül. A kinetikai rendszert leíró differenciálegyenletek integrálása alapján a fluoreszcencia-lecsengés a következő egyenletekkel jellemezhető:

$$i_f(\text{LE}) = A_{11} e^{-t/\tau_1} + A_{12} e^{-t/\tau_2} \quad (2.1.)$$

$$i_f'(\text{ICT}) = A_{21} e^{-t/\tau_1} + A_{22} e^{-t/\tau_2} \quad (2.2.)$$

A görbék illesztési paraméteriből három tekinthető függetlennek: a τ_1 ($\tau_1 = \lambda_1^{-1}$), τ_2 ($\tau_2 = \lambda_2^{-1}$) és az $A = A_{12}/A_{11}$. (Az A_{21}/A_{22} értéke nem függ a szkéma paramétereitől és alapesetben -1.) Mivel a szkéma négy független paramétert tartalmaz, azok meghatározásához is négy mért adat kell. Az A_{21}/A_{11} arány lehetne a negyedik független paraméter, de a különböző hullámhosszokon mért időfüggő fluoreszcenciaintenzitások pontos összehasonlítása komoly mérés technikai problémát vet fel, így más megoldást választottunk. Exciplex-kinetikai vizsgálatoknál a probléma fel se merül, mivel a monomer élettartama (τ_0) könnyen meghatározható az adalékmentes minták vizsgálatával. Esetünkben azzal a feltételezéssel kell élnünk, hogy az LE állapot tulajdonságait modellező vegyületünk nemcsak a fluoreszcencia-színkép alakját írja le megfelelően, hanem a LE modell molekula élettartama megegyezik a τ_0 paraméterrel. Megmutatható, hogy a 2.2.szkéma paraméterei a következőképpen származtathatóak:

$$k_a = (\lambda_1 + A\lambda_2)/(1+A) - \lambda_0 \quad (2.3.)$$

$$k_d = \{(\lambda_2 - \lambda_1)^2 - (2k_a + 2\lambda_0 - \lambda_1 - \lambda_2)^2\}/4k_a \quad (2.4.)$$

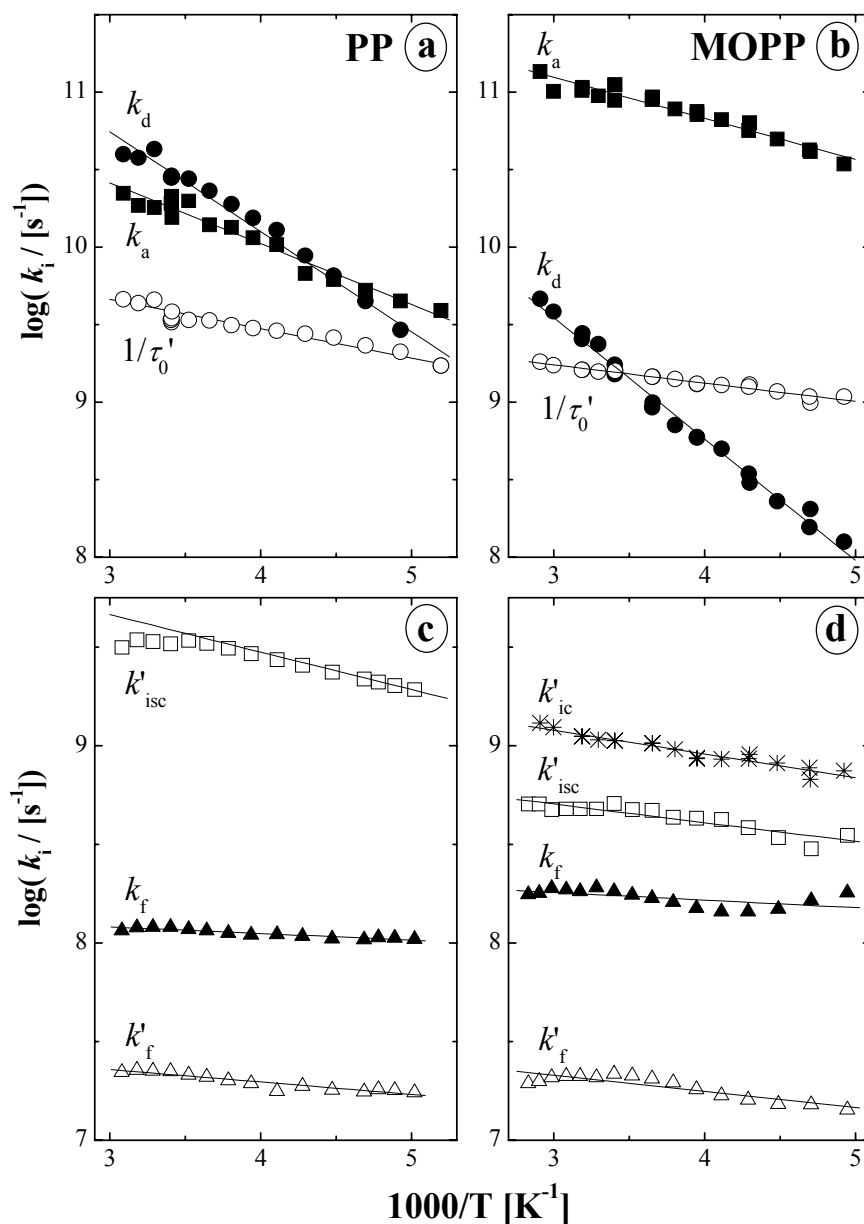
$$k_0' = \lambda_0' = 1/\tau_0' = \lambda_1 + \lambda_2 - k_a - k_d - \lambda_0. \quad (2.5.)$$

A 2.3. ábrán bemutatotthoz hasonló mérésekből meghatároztuk mind a PP, mind az MOPP-hez tartozó kinetikai paramétereket hexánban és acetonitrilben is. Hasonlóan megmértük a fluoreszcencia és a triplettképződés kvantumhasznosítási tényezőjének hőmérsékletfüggését. A fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényező szétválasztása a megfelelő állapotokhoz tartozó kvantumhasznosítási adatokra a színképek ismeretében viszonylag egyszerű feladat, ha rendelkezésünkre áll az LE állapot emisszióját modellező vegyület színképe. Erre a célra a TFPP fluoreszcenciáját használtuk. A kinetikai adatokból és a megfelelő állapothoz tartozó fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezőkből a radiatív élettartam reciproka könnyen számolható:

$$k_f = \Phi_f(\text{LE}) \frac{k_a \tau_0'^{-1} + k_d \tau_0^{-1} + \tau_0^{-1} \tau_0'^{-1}}{k_d + \tau_0'^{-1}} \quad (2.6.)$$

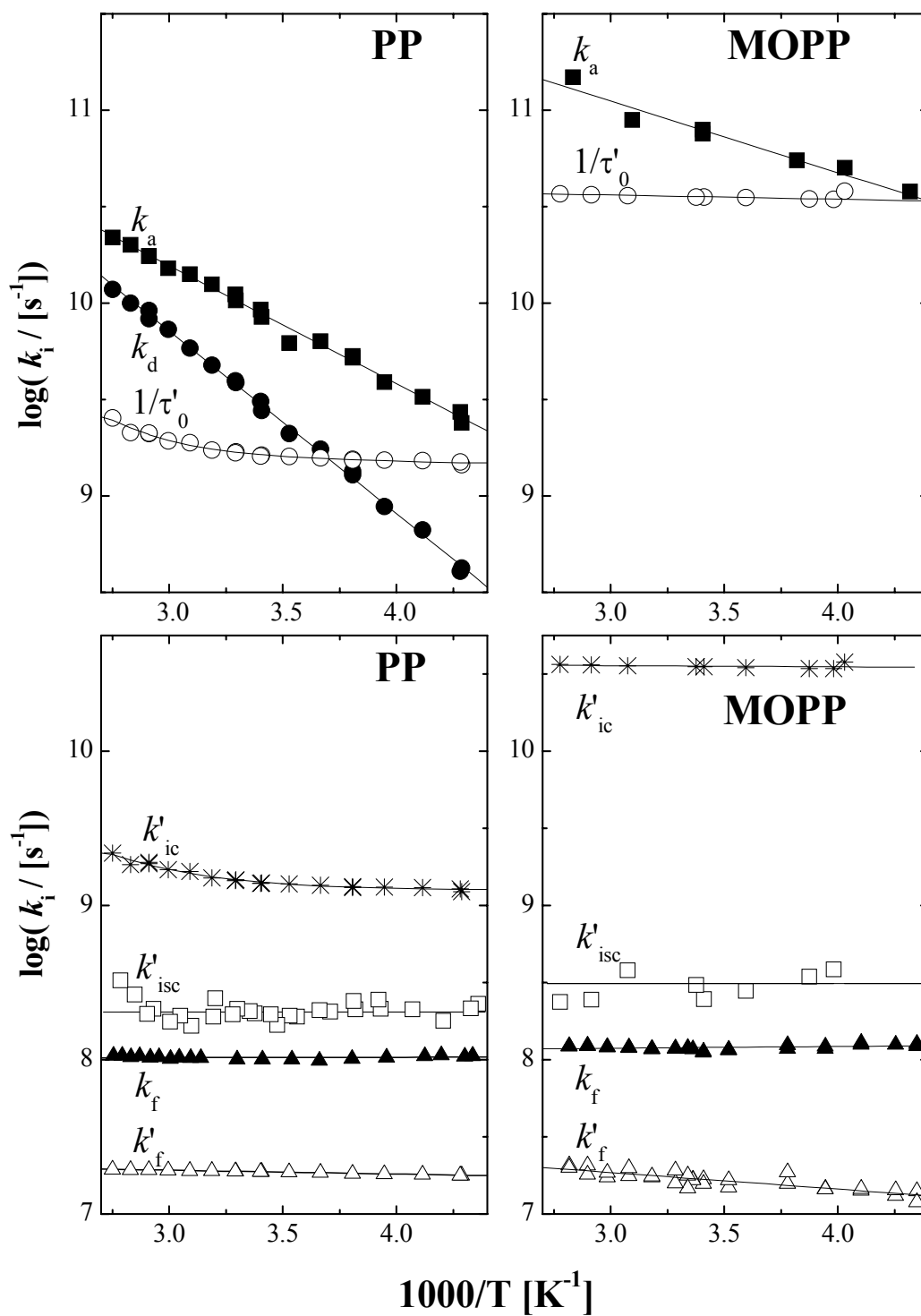
és

$$k_f' = \Phi_f'(\text{ICT}) \frac{k_a \tau_0'^{-1} + k_d \tau_0^{-1} + \tau_0^{-1} \tau_0'^{-1}}{k_a} \quad (2.7.)$$



2.1.4. ábra: PP és MOPP szingulett gerjesztett állapotaiban lejátszódó reakciók hőmérsékletfüggése *n*-hexánban.

A kettős lumineszkáló rendszereknél az egyes állapotokhoz tartozó sugárzásmentes átmenetek sebességének meghatározására e munka előtt nem volt példa. Ezek az adatok ugyanakkor rendkívül fontosak lennének a fotofizikai viselkedés részleteinek megértéséhez. A probléma gyökere abban rejlik, hogy a triplettképződés esetében nem lehet az LE és az ICT állapotok hozzájárulását külön-külön meghatározni, mert bármelyik forrásból származó triplett állapotú molekulát azonosként észlelünk. A kísérletileg meghatározható triplettképződési kvantumhasznosítási tényező $\phi_{isc} = \phi_{isc}(LE) + \phi_{isc}(ICT)$.



2.1.5. ábra: PP és MOPP szingulett gerjesztett állapotaiban lejátszódó reakciók hőmérsékletfüggése acetonnitrilben.

2.3. táblázat: A kettős lumineszkáló PP és MOPP molekulák fotofizikai adatai. Az egyetlen hőmérsékletre tartozó értékek 20 °C-on lettek mérve.

	PP				MOPP			
	<i>n</i> -hexán		acetonitril		<i>n</i> -hexán		acetonitril	
$\nu_f(\text{LE}) / \text{cm}^{-1}$	26460		26090		26210		26000	
$\nu_f(\text{ICT}) / \text{cm}^{-2}$	19440		17560		17910		14810	
τ_2 / ns	0,019		0,075		0,009		0,011	
τ_1 / ns	0,372		0,561		0,627		0,028	
$A = A_{12}/A_{11}$	0,66		3,47		73,9		-	
τ_0' / ns	0,29		0,62		0,63		0,028	
$k_a / 10^9 \text{ s}^{-1}$	20,4		8,45		107,5		88,6	
$k_d / 10^9 \text{ s}^{-1}$	29,3		2,74		1,5		-	
$\text{Log}(A_a / \text{s}^{-1})$	11,60±0,18		12,03±0,08		11,88±0,12		12,16±0,28	
$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	7,5±0,8		11,7±0,4		5,0±0,4		7,1±1,7	
$\text{Log}(A_d / \text{s}^{-1})$	12,7±0,08		12,69±0,04		11,90±0,07		-	
$E_d / \text{kJ mol}^{-1}$	12,1±0,8		18,0±0,4		15,1±0,8		-	
$\Delta H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	-3,8±1,7		-6,3±0,8		-10,0±1,3		-	
	LE	ICT	LE	ICT	LE	ICT	LE	ICT
$\Phi_f(\text{LE}), \Phi_f'(\text{ICT})$	0,030	0,0033	0,019	0,0063	0,004	0,013	0,0015	0,0004
$\Phi_{\text{isc}}(\text{LE}), \Phi_{\text{isc}}'(\text{ICT})$	0,48 ^a	0,43	0,40 ^a	0,08	0,04 ^a	0,14	0,024 ^a	0,010
$\Phi_{\text{ic}}(\text{LE}), \Phi_{\text{ic}}'(\text{ICT})$	-	0,06	-	0,49	-	0,80	-	0,96
$k_f, k_f' / 10^8 \text{ s}^{-1}$	1,3	0,23	1,0	0,18	2,3	0,21	1,4	0,15
$k_{\text{isc}}, k_{\text{isc}}' / 10^9 \text{ s}^{-1}$	2,09 ^b	3,0	2,16 ^b	0,22	2,09 ^b	0,23	2,16 ^b	0,37
$k_{\text{ic}}, k_{\text{ic}}' / 10^9 \text{ s}^{-1}$	-	~ 0,4	-	1,4	-	1,34	-	35,

^a Az adatok származtatásánál feltételeztük, hogy $k_{\text{isc}}(\text{LE})$ megegyezik a MP spinváltó reakciójának a sebességi állandójával. ^b Az LE modellvegyület az MP adatai.

A probléma megoldásához abból indultunk ki, hogy a k_a , k_d és τ_0' számításához úgyis szükségünk van a τ_0 becslésére (az MP molekula (mint LE modellvegyület) élettartama alapján), így további „feltételezések” nélkül mondhatjuk azt, hogy akkor ennek a molekulának nem csak az élettartama, hanem az élettartamot meghatározó reakciók külön külön is modellezik az LE állapot viselkedését. Ez azt jelenti, hogy az MP molekula k_{isc} paramétere segítségével a $\Phi_{\text{isc}}(\text{LE})$ közvetlenül származtatható:

$$\Phi_{\text{isc}}(\text{LE}) = \frac{\int_0^\infty k_{\text{isc}} c_t(\text{LE}) dt}{c_0(\text{LE})} = \frac{k_{\text{isc}}(k_d + \tau_0'^{-1})}{(k_a \tau_0'^{-1} + k_d \tau_0^{-1} + \tau_0^{-1} \tau_0'^{-1})} \quad (2.8.)$$

A bruttó (kísérleti) tripllett kvantumhasznosítási tényezőből levonva a $\Phi_{\text{ISC}}(\text{LE})$ értékét megkapjuk a $\Phi'_{\text{ISC}}(\text{ICT})$ -t, majd azt felhasználva a k'_{isc} számítható:

$$k'_{\text{isc}} = \Phi'_{\text{isc}}(\text{ICT}) \frac{(k_a \tau_0'^{-1} + k_d \tau_0^{-1} + \tau_0^{-1} \tau_0'^{-1})}{k_a} \quad (2.9.)$$

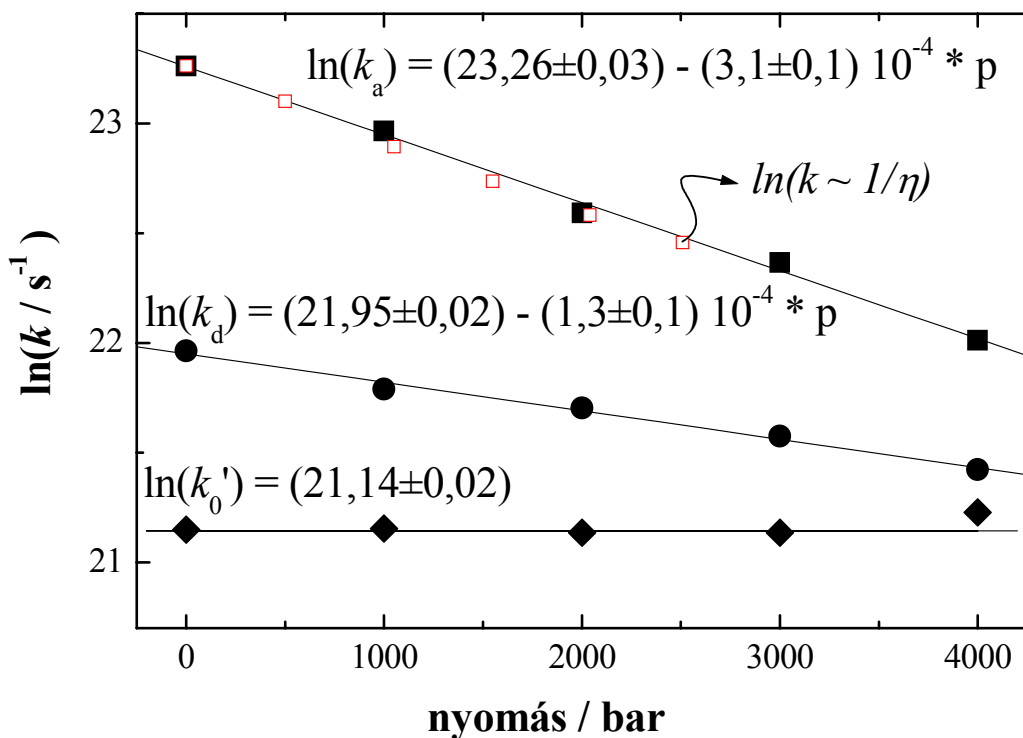
Az ICT állapothoz tartozó belső konverziós sebességi állandók a k'_f , k'_{isc} és τ_0' adatokból könnyen adódnak. Az előzőekben bemutatott eljárások segítségével számolt gerjesztett állapotú reakciók sebességi együtthatóinak hőmérsékletfüggését a 2.5. és 2.6. ábrákon mutatom be. Az adatokból származtatható Arrhenius-paramétereket és néhány 20 °C-on mért jellemzőt a 2.3 táblázatban adok meg.

A 2.3 táblázat adatainak értelmezésében segít az 1.3. skémán bemutatott energiadiagram, ahol a ξ egy képzeletbeli reakciókoordináta, amely az összes relaxációs folyamatot, így a szerkezeti relaxációt és a dipólusrelaxációt is kifejezi. Informatív paraméter a két aktiválási energia különbségeként előálló ΔH° . Ahogy ezt vártuk is, ΔH° értéke a polaritás növekedésével negatívabbá válik, mivel az ICT állapot dipólusmomentuma jóval nagyobb, mint az LE állapothoz tartozó érték, olyannyira, hogy acetonitrilben az MOPP molekula esetében az LE→ICT reakció irreverzibilissé válik. (Azaz az ICT→LE reakció sebességét, és így a ΔH° értékét nem lehet meghatározni, mivel a kék hullámhossztartományban mérhető lecsengés egy-exponenciális jellegű.) Az apoláros hexánban az MOPP-hez tartozó ΔH° érték negatívabb, mint a PP-é, mivel az anizil-csoport jobb elektrondonor, mint a fenil. Az MOPP esetében az $S_1 - S_2$ energiakülönbség kisebb, azaz az állapotcsere után, (hasonló mértékű szerkezeti relaxációkat feltételezve,) nagyobb lesz a különbség az emittáló ICT és LE állapotok között. Az adatokból egyértelművé válik, hogy az ICT emisszió jelentős vöröseltolódását nem az okozza, hogy az ICT állapot az LE-nél sokkal kisebb energiájú lenne, hanem az, hogy a relaxálódott ICT gerjesztett állapot geometriája az alapállapotú molekula szempontjából meglehetősen kedvezőtlen. A hexán oldószerben fellépő 114 (PP) illetve 125 (MOPP) kJ mol⁻¹ tasztási energia (lásd a δE_{FC} -t a 1.3. skémán) majdnem kétszer nagyobb, mint a DMABN-származékokra meghatározott értékek,⁴⁶ jelezve, hogy a fenantridinonoknál a kettős fluoreszcencia kialakulásában a szerkezeti relaxáció igen fontos szerepet tölt be.

Érdeemes megvizsgálni az LE→ICT reakció aktiválási energiáját is. A várakozásnak megfelelően a folyamat aktiválási energiája kisebb, ha a reakció a fenil *para*-helyzetű hidrogénjének a szubsztitúciója miatt exotermebb. Ugyanakkor egy nagyon fontos észlelés, ami alapján befolyásolhatja az ilyen rendszerekről alkotott elképzeléseinket, hogy mindkét vegyület esetében az oldószerpolaritás növekedésével az aktiválási energia nő, bár a reakció exotermebbé válik. Egy kézenfekvő magyarázat, hogy mivel a reakció a relaxált LE gerjesztett állapotból indul ki, és mivel a folyamat a dipólusmomentum irányának megváltozásával jár, az LE állapotnak az oldószer polaritásával növekvő stabilizációja lassítja az ICT reakciót.

A bemutatottakhoz hasonló időfüggő fluoreszcencia-lecsengési mérések segítségével megvizsgáltuk a PP acetonitrilben mérhető fotofizikai reakcióinak nyomásfüggését is (2.7. ábra). Azt az érdekes következtetést lehetett levonni, hogy például a számottevő nyomásfüggést mutató LE→ICT reakció sebességi állandójának csökkenése követi az acetonitril viszkozitásváltozása⁴⁷ alapján várható lefutást, mintha a reakció

diffúziókontrollált lenne. Az MOPP k_a paraméterének acetonitrilben mért aktiválási energiája szintén a diffúziókontrollaltságra jellemző $7,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ értékű, a PP-hez tartozó érték valamivel nagyobb ennél.



2.7. ábra: PP fotofizikai-kinetikai paramétereinek nyomásfüggése acetonitrilben

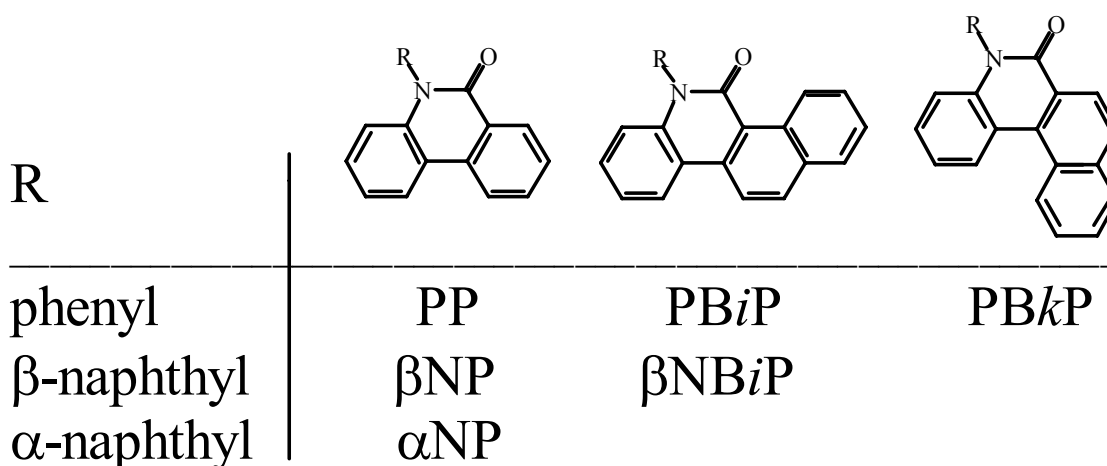
A spinváltó folyamat sebességét vizsgálva azt mondhatjuk, hogy a PP-vegyület esetében hexánban (ahol legkevésbé exoterm az LE→ICT reakció) az LE modellvegyület megfelelő adatahoz képest a k_{isc} kismértékű növekedését tapasztaljuk. A változás oka az lehet, hogy a reakció szimmetria-megengedettsége várhatóan eltérő az LE és az ICT állapotoknál. Az ICT reakció exotermebbé válásával (acetonitrilben) az ICT állapotból kiinduló spinváltó folyamat aktiválási energiája várhatóan megnő (a kritikus magasabb tripllett szint energiája pedig nem függhet attól, hogy a reakció az LE vagy az ICT gerjesztett állapotból indul ki), és emiatt a reakciósebesség csökkenését tapasztaljuk.

A belső konverziós folyamat viselkedése érdekes tulajdonságokat mutat. Hexánban a PP molekula ICT állapotából nem indul ki számottevő sebességű alapállapotba vezető belső konverzió, hasonlóképpen az LE modellvegyülethez. Ugyanakkor a poláros acetonitrilben a termikusan aktivált belső konverzió a legfontosabb energiavesztő csatorna. Az MOPP acetonitrilben tapasztalható kicsi fluoreszcenciahozamát a gyors ICT reakciót követő, rendkívül hatékony, hőmérsékletfüggetlen belső konverzió okozza. Az igen gyors reakció sebessége, úgy tűnik, az ICT állapot emissziójának az energiájától függ (a fluoreszcencia energiájának csökkenésével nő), azaz az effektus rokonítható az úgynevezett „energia-köz törvénnyel” („energy-gap law”).

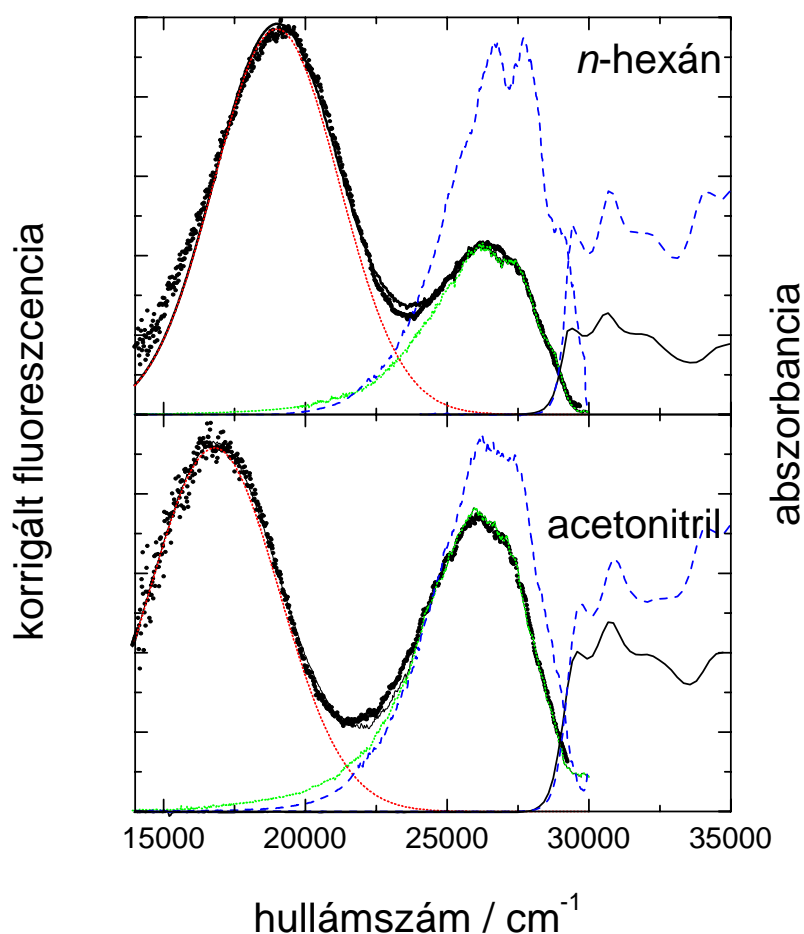
4.2.2. Gyűrűtagszám hatása az *N*-fenilfenantridinonok kettős fluoreszcenciájára

Megvizsgáltuk, hogy a gyűrűtagszám növelése hogyan hat a fenantridinonok kettős fluoreszcenciás viselkedésére.⁴⁸ Célunk volt az is, hogy olyan kettős lumineszkáló molekulákat állítsunk elő, amelyek elnyelése a látható fény tartományához közelebb esik. Vizsgálataink során mind a fenil-szubsztituens, mind a fenantridinonil-csoporton növeltük a gyűrűtagszámot. Az előbbi vegyületek preparálása viszonylag könnyen megoldható volt: a szintézisben a benzoészav-klorid helyett a megfelelő naftoesav-kloridot kellett használni. Nagyobb kihívást jelentett a benzo[*i*]- és benzo[*k*]fenantridinonok szintézise, amihez egy új szintézisutat dolgoztunk ki.⁴⁸ A vizsgált származékokat a 2.3. skémában mutatom be:

2.3. skéma

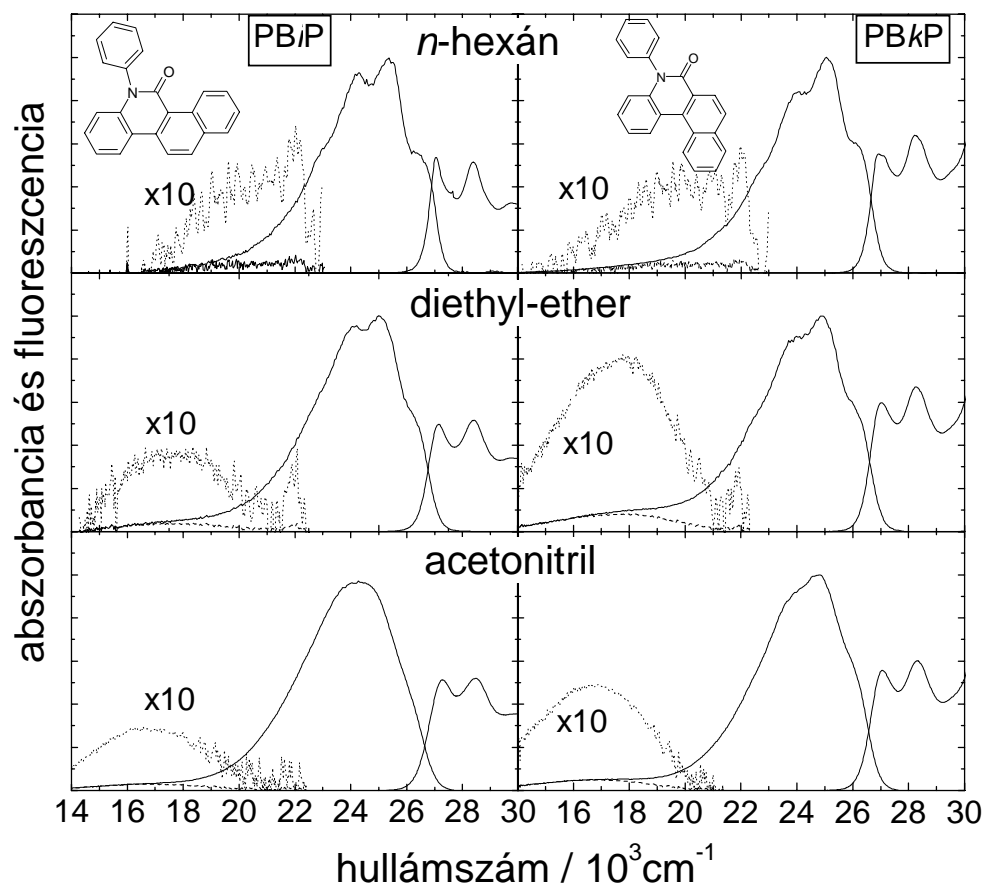


A naftil-származékok fluoreszcencia-színképeinek vizsgálatánál érdekes megfigyelést tehattunk: míg a βNP fluoreszcencia-színképe, a várakozásnak megfelelően, hasonlított az MOPP-éhez, az αNP tulajdonságai azonban alapján eltértek ettől, lényegében a DMPP-ével mutattak analógiát (2.8. ábra). Mivel a naftil-csoport jobb elektrondonor, mint a fenil-, és várhatóan hasonló, mint az anizil-csoport, érthető hogy a gyűrűtagszám növekedésével a βNP fluoreszcenciájában az ICT emisszió részaránya megnő. Az αNP eltérő viselkedésének megértéséhez legjobb, ha visszalapozunk a 2.1. skémához. Jól érzékelhető, hogy az α-naftil-szubsztituens az *N*-aril-kötéstől távolabbi gyűrűje miatt, a naftálimid-típusú kettős fluoreszcencia kialakulásához szükséges koplánáris térhelyzet kialakulása erősen gátolt. Planáris szerkezetnél nemcsak a karbonil-csoport, hanem a 4-es helyzetű proton is közel ugyanazt a pozíciót foglalná el, mint a naftalin külső gyűrűjének 8-as hidrogén atomja. (β-naftil-szubsztituens estében a külső gyűrű semmilyen konformációnál sem kerülhet a kritikus tértartományba.)



2.8. ábra: α NP (folytonos vonal) és β NP (szaggatott vonal) elnyelési és fluoreszcencia-színképei hexánban és acetonitrilben. A pontozott vonallal jelzett (az LE állapot emisszióját modellező) görbe a DMPP fluoreszcenciájából származik.

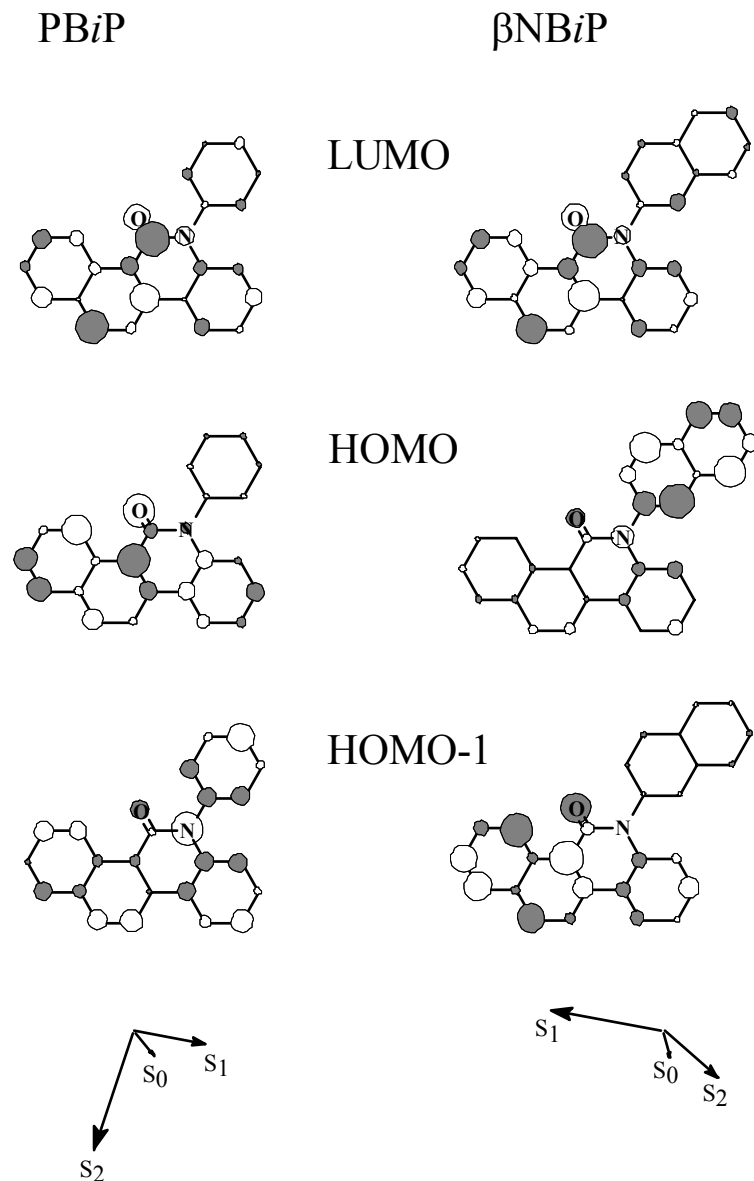
A PB*i*P és PB*k*P elnyelési és fluoreszcencia-színképeit vizsgálva (2.9 ábra) rögtön szembeötlő, hogy a korábban vizsgált vegyületekhez képest az LE állapothoz tartozó szingulettenergia mintegy 21-29 kJ mol⁻¹-al kisebb. Ez egyértelműen az alapváz gyűrűtagszámának a növekedésével magyarázható. A fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezők, hasonlóan a triplettképződés kvantumhasznosítási tényezőihez, alig változtak a fenantridinonil-molekularész gyűrűtagszámának növekedésével. Tüzetesebb vizsgálattal megállapítható, hogy a molekuláknak megmarad a kettős lumineszkáló jellege, bár az ICT fluoreszcencia aránya lecsökken az LE-éhez képest. Érdekes jelenség, amit már a PP és az MOPP molekulákat vizsgálva is észleltünk, hogy ez az arány a közepesen poláros oldószerekben éri el a maximumát. Ennek az oka az, hogy eleinte a polaritás növekedésével nő az ICT állapot és annak emissziójának jelentősége, mert a kvázi egyensúly a két állapot között a nagyobb dipólusmomentumú állapot felé tolódik el, míg az oldószerpolaritás további növekedése jelentősen növeli az ICT állapottól kiinduló belső konverzió sebességét, így csökkentve annak fluoreszcenciahozamát is.



2.9. ábra: PBiP és PBkP elnyelési és fluoreszcencia-színképei hexánban, dietil-éterben és acetónitrilben. Az LE állapot emisszióját modellező görbék az MP fluoreszcenciájából származnak.

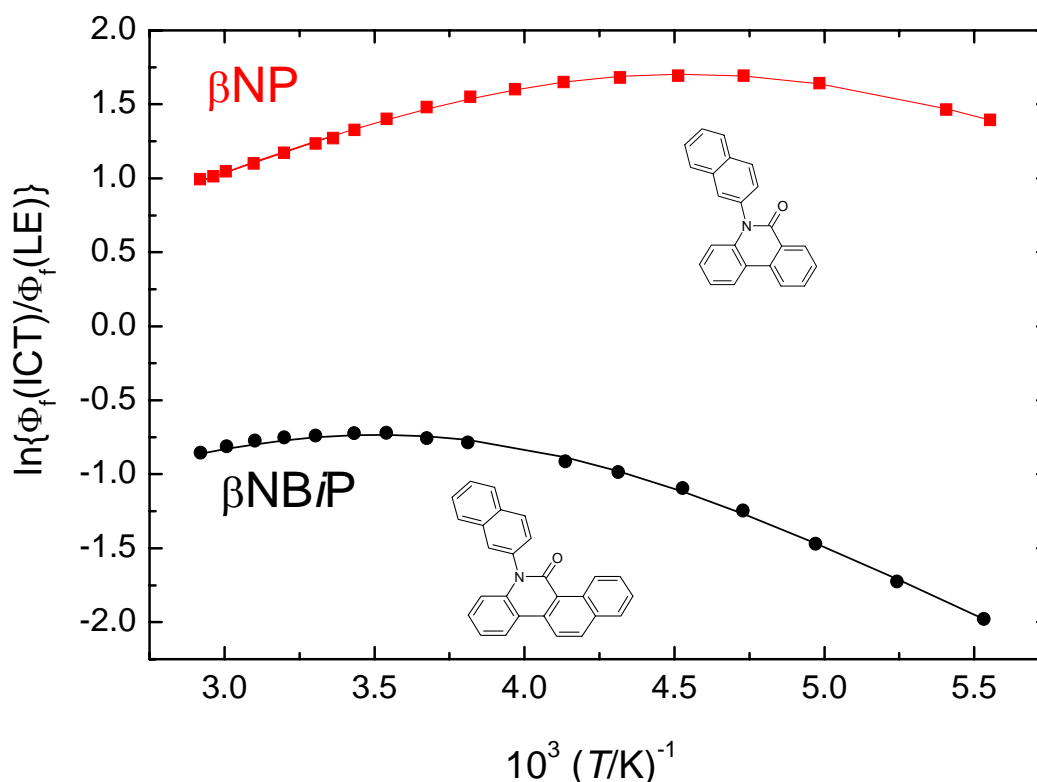
Abban az esetben, ha a benzo[*i*]fenantridinon nitrogénje β -naftil-csoporttal van szubsztituálva, akkor a várt hatást kapjuk: a $\Phi_f(\text{ICT})/\Phi_f(\text{LE})$ arány jelentősen megnő, a fluoreszcencia és spinváltó kvantumhasznosítási tényezők pedig lecsökkennek. A fluoreszcencia-színképek oldószerfüggéséből származtatható dipólusmomentum-változások azt mutatják, hogy az LE állapotokhoz tartozó értékek általában a 6 Debye körül mozognak, míg az ICT állapot esetében inkább a 9-11 Debye sávba esnek. A legnagyobb értéket az MOPP-nél tapasztaltunk. Fontos ugyanakkor észrevenni, hogy a megfelelő állapotokhoz tartozó dipólusmomentumok iránya jelentősen függhet a szubsztituenstől (lásd 2.43. szkéma). Mivel a mérés során azt érzékeljük, hogy a momentumvektor mennyire változik meg az alapállapot megfelelő paraméteréhez képest, a gerjesztett állapotok dipólusmomentumainak származtatásakor megfelelő óvatossággal kell eljárni.

2.4. szkéma: PBiP és β NBiP molekulák Hückel szinten számolt frontális elektronpályái (a körök mérete a hullámfüggvény amplitúdóját, telítettsége az előjelét jelzi). A számítás a koplanáris szerkezetnek felel meg, valószínűleg ezért cserélődik meg a β NBiP esetében a HOMO és HOMO-1 molekulapályák energiasorrendje.



A kettős fluoreszcenciát mutató vegyületeknél a fluoreszcencia-színképek hőmérsékletfüggésének egyszerű analizisével értékes információkat kaphatunk. A 2.10. egyenlet szerint vizsgálva a mérési eredményeket (Stevens – Bán ábrázolás³⁹), az illesztési paraméterek segítségével képet alkothatunk a gerjesztett állapotban lejátszódó reakciókról.

$$\ln\left(\frac{\Phi_f(\text{ICT})}{\Phi_f(\text{LE})}\right) = \ln\left\{\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)\right\} - \ln\left\{\left(\frac{k_f^{\text{LE}}}{k_f^{\text{ICT}}}\frac{A_d}{A_a}\right)\exp\left(\frac{(\Delta H^\circ - E_a)}{RT}\right) + \left(\frac{k_f^{\text{LE}}}{k_f^{\text{ICT}}}\frac{k_0'}{A_a}\right)\right\}, \quad (2.10.)$$

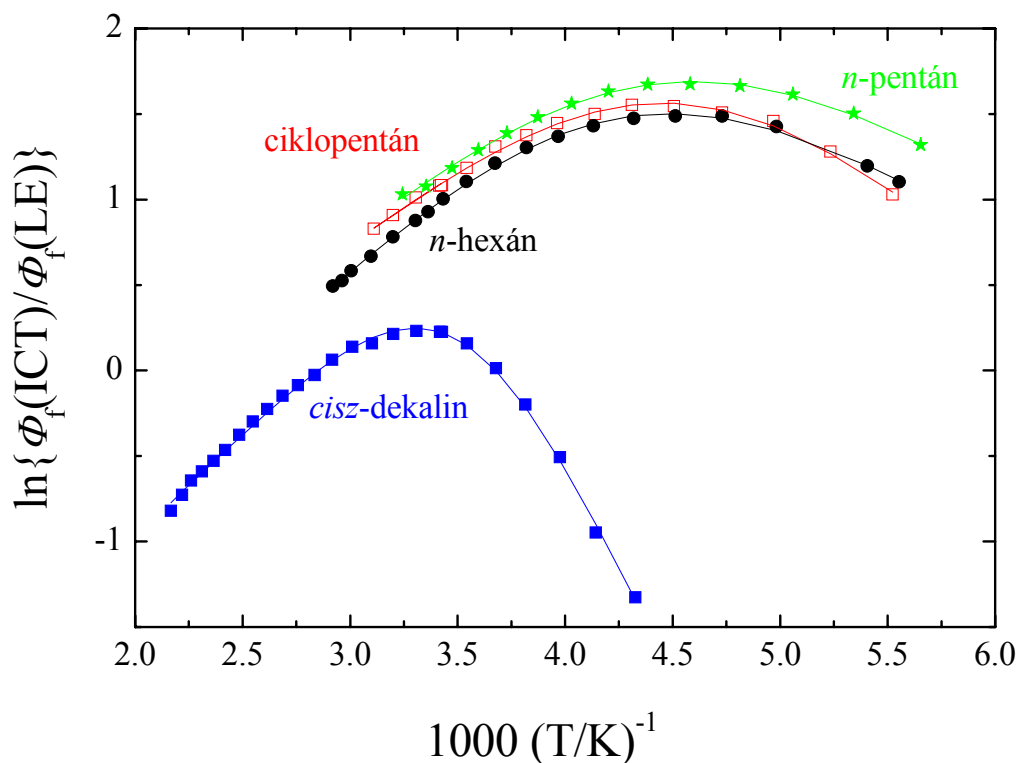


2.10. ábra: A βNP és a βNBiP fluoreszcencia-színképek hőmérsékletfüggése hexánban a 2.10. egyenletnek megfelelően ábrázolva.

Az $\text{LE} \rightarrow \text{ICT}$ reakció aktiválási energiája, ahogy ez a fluoreszcencia-színkép alapján várható, a βNP esetében a kisebb. A reakcióentalpia szubsztituensfüggése is azt mutatja, hogy ha nem is jelentős mértékben, de az exotermicitás a benzokondenzációval csökken. Fontos észrevennünk, hogy bár leegyszerűsítve azt mondjuk, hogy az ICT állapotnak egy $N\text{-aril} \rightarrow \text{CO } \pi^*$ elektronátmenet jellege van, az akceptorpálya (LUMO a 2.3. skémában) kialakításában a benzokondenzációnak is nagy szerepe van. (Másképp kifejezve az egész benzo[*i*]fenantridinonil az elektronakceptor, és a benzokondenzációval annak „redukciós potenciálja” is kedvezőbb lesz, csökkentve az ICT állapot energiáját.) A szubsztitúció hatására az LE energiája mintegy 25 kJ mol^{-1} -al csökken, ugyanakkor az ICT állapot energiája is majdnem ugyanannyival lesz kisebb.

Hasonló méréseket végeztem a βNP -vel más oldószerekben is. A 2.11. ábrán bemutatott görbék, és a 2.4. táblázatban megadott adatokból egyértelmű, hogy a nagyobb viszkozitású paraffinokban (mint például *cis*-dekalin) az ICT reakció kinetikája diffúziókontrollált jelleget mutat. Az $\text{LE} \rightarrow \text{ICT}$ reakció aktiválási energiájának oldószertől függése a viszkozitás befolyásán kívül a polaritás hatását is mutatja. Közepesen poláros oldószerekben (például a dietil-éterben) a reakció egyértelműen aktivációkontrollált folyamat (az LE solvatációja gátolja az átalakulást), míg ahogy azt már korábban is jeleztem, a legpolárosabb acetonitrilben a diffúziókontrolláltság jelei újra feltűnnek. Elképzelhető, hogy a poláros oldószerekben elsősorban nem az elfordulás gátlódik, hanem a viszkozitás az oldószerburok Braun-mozgásának befolyásolásán

keresztül hat. A véletlenül kialakuló, a reakció szempontjából kedvező oldószerburok-szerkezetek jelentősen meggyorsíthatják a folyamatot, következésképpen az ilyen környezetben lévő molekulák koncentrációja lecsökkenhet az egyensúlyi értékhez képest. Ezeknek a „reaktív” környezetben lévő molekuláknak a pótlódási sebessége is lehet az, amit az oldószer viszkozitása befolyásol. E modell alkalmazhatóságának igazolására további vizsgálatokat tervezünk.



2.11. ábra: β NP fluoreszcencia-színképének hőmérsékletfüggése paraffinokban.

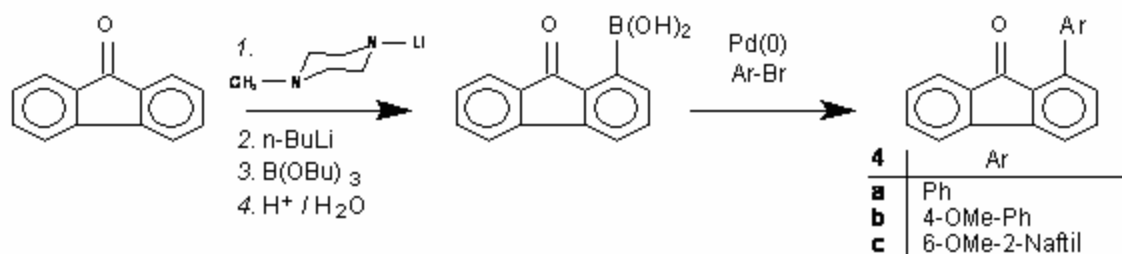
2.4. táblázat: A β NP fluoreszcencia-színképének hőmérsékletfüggéséből származtatott fotofizikai-kinetikai adatok különböző oldószerekben.

oldószer	ε [D]	$\Delta f - \Delta f'$	η [cp]	E_η [kJ mol ⁻¹]	E_a [kJ mol ⁻¹]	E_d [kJ mol ⁻¹]	$\frac{f_{k_{LE}} A_d}{f_{k_{ICT}} A_a}$
<i>n</i> -pentán	1,84	0,000	0,216	5,9	6,7±0,5	15,2±0,3	10,4
<i>n</i> -hexán	1,89	0,000	0,327	7,0	6,6±0,3	13,7±0,2	4,2
ciklopentán	2,02	0,000	0,452	8,0	8,9±0,5	17,1±0,3	8,9
<i>cisz</i> -dekalin	2,19	0,000	3,657	18,3	21,9±0,5	32,1±0,3	31
dibutil-éter	3,06	0,094	0,733	10,0	19,6±0,4	27,6±0,3	6,6
dietil-éter	4,34	0,167	0,238	6,9	11,5±0,2	18,7±0,3	2,7
butironitril	20,3	0,279	0,617	9,0	12,1±0,2	21,3±0,5	6,0
acetonitril	37,5	0,306	0,382	7,2	9,6±0,2	22,7±0,6	18

4.4.3 1-arilfluorenonok

Megvizsgáltam, hogy a naftálmid-típusú kettős fluoreszcencia kiváltható-e olyan szerkezeteknél is, ahol az aril-csoport a heteroaromás nitrogén helyett aromás szén atomhoz kapcsolódik.⁴⁹ A közeli karbonil-csoport megléte elengedhetetlennek látszik, mivel ennek szterikus hatásától fordul el az aril-csoport, a különben kiterjedtebb konjugációt biztosító planáris helyzetből. Mivel a kettős fluoreszcencia kialakulásához a ICT állapot elektronátlépési jellege szükségesnek látszott, olyan molekulát terveztünk, ahol a karbonil-csoportot tartalmazó alapváz igen jó elektronakceptor és ugyanakkor a molekula $\pi\pi^*$ jellegű. A fluorenon molekula szubsztituálása jó választásnak tűnt, mivel az 1 helyzet arilezése a Suzuki szintézis⁵⁰ módosításával viszonylag egyszerűen megoldható.⁴⁹ A szintézist folyamatábrája a következő:

3.1. szkéma:



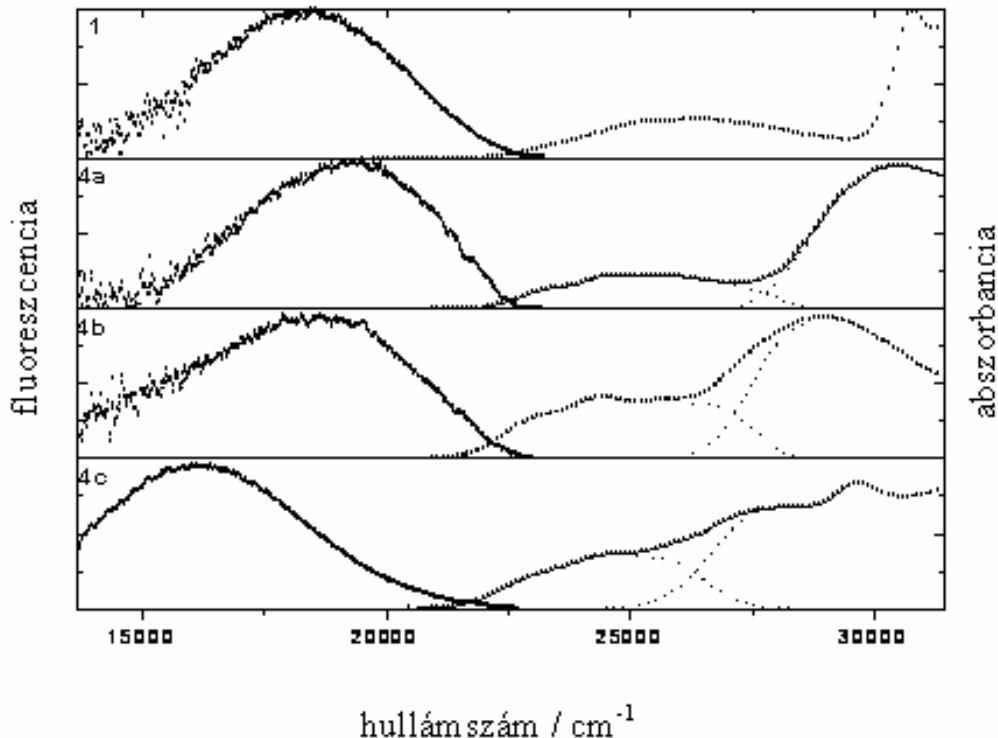
Méréseinket két aprotikus oldószerben, az apoláros *n*-hexánban és a poláros acetonitrilben végeztük. Az előállított vegyületek megfelelő tisztítása rendkívül fontos volt, mivel (ellentétben a fluorenonnal) a fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezők igen kicsik voltak. A négy származék (alapváz és a három aril-származék) fotofizikai adatait a 3.1 táblázatban adom meg.

3.1. táblázat. Az **1**, **4a**, **4b** és **4c** spektroszkópai és fotofizikai adatai szobahőmérsékleten.

vegyület:	1		4a		4b		4c	
oldószer:	Hexán	ACN	hexán	ACN	hexán	ACN	Hexán	ACN
$E(\text{S}_1,0/0)/\text{cm}^{-1}$	23930	23390	23130	23250	22900	23030	22350	22520
$E(\text{CT},0/0)/\text{cm}^{-1}$	---	---	29270	29160	27745	27910	26840	26290
$E_{\text{ox}}-E_{\text{red}} / \text{cm}^{-1}$	---	---	---	28830	---	24480	---	22540
$\nu_{\text{f}}^{\text{max}} / \text{cm}^{-1}$	19364	18380	20950	19540	20500	19200	20800	15570
ϕ^{f}	0,0005 ¹²	0,033	0,000012	0,000024	0,00004	0,000069	0,000016	0,0045
ϕ^{isc}	0,95±0,05	0,52	0,13	0,08	0,09	0,08	0,005	0,01
ϕ^{ic}	0,05	0,45	0,87	0,92	0,91	0,92	0,99	0,99

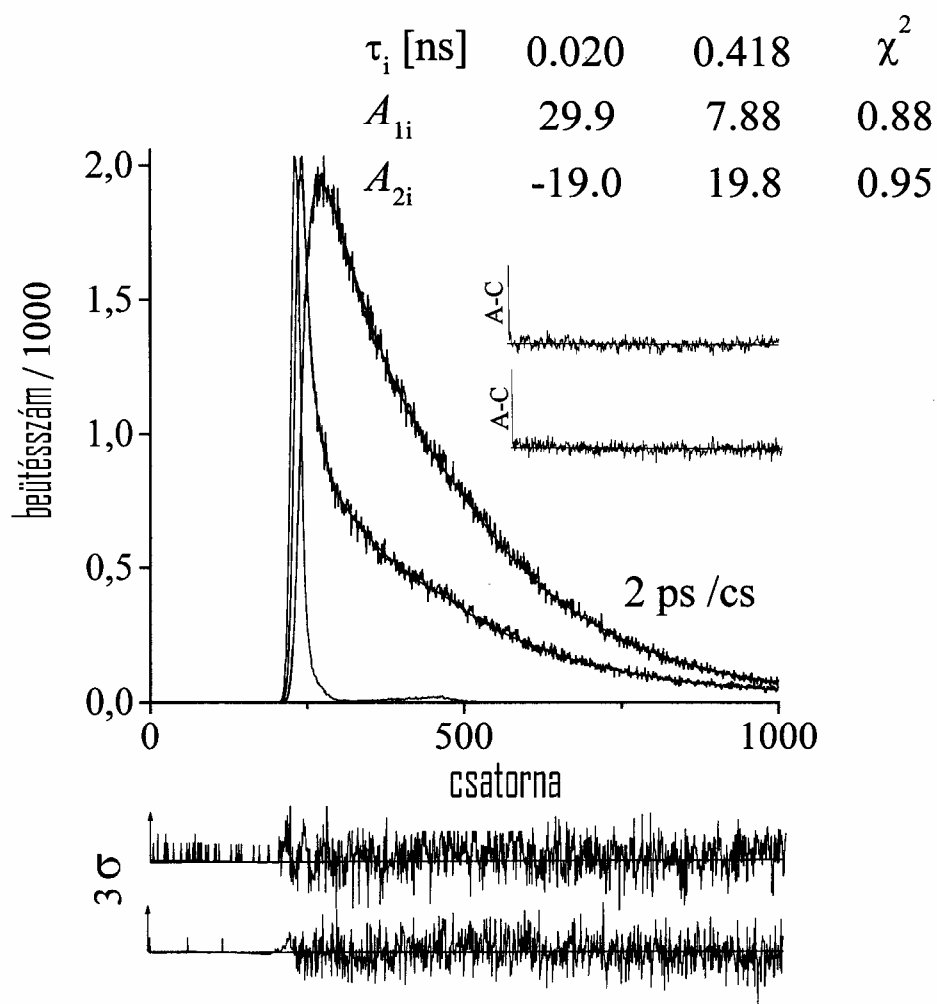
Hexánban mind a négy vegyület fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezője egyaránt kicsi, a fluoreszcencia-színképek a szokásos tükörszimmetriát mutatják az elnyelési színképpel. Az S_1 elnyelési sáv 0/0 rezgési átmenetéhez tartozó energia ($E(\text{S}_1,0/0)$) kismértékben csökken az aril-szubsztitúció hatására, illetve tovább csökken az aril-csoport elektrondonor képességének növekedésével. Ez arra utal, hogy a két molekularész, ha kis mértékben is, de kölcsönhatásban van egymással. Az elnyelési színképben felismerhető egy új elnyelési sáv (lásd a 3.1. ábrát), amely a tervezett töltésátviteli átmenetnek felel meg. Ezt bizonyítja, hogy energiája ($E(\text{ICT},0/0)$) függ a fluorenon redukciós és a szubsztituens oxidációs potenciáljának különbségétől (3.1.

táblázat), ugyanakkor értéke jelentősen nagyobb, mint a megfelelő legkisebb szingulett gerjesztési energia. Lényeges eltérés, hogy míg a fluorennon esetében a rövid élettartamot (a kicsi fluoreszcenciahozamot) egy hatékony spinváltó folyamat okozza, addig az aril-szubsztituált származékoknál a belsőkonverzió a domináló energiavesztő folyamat.



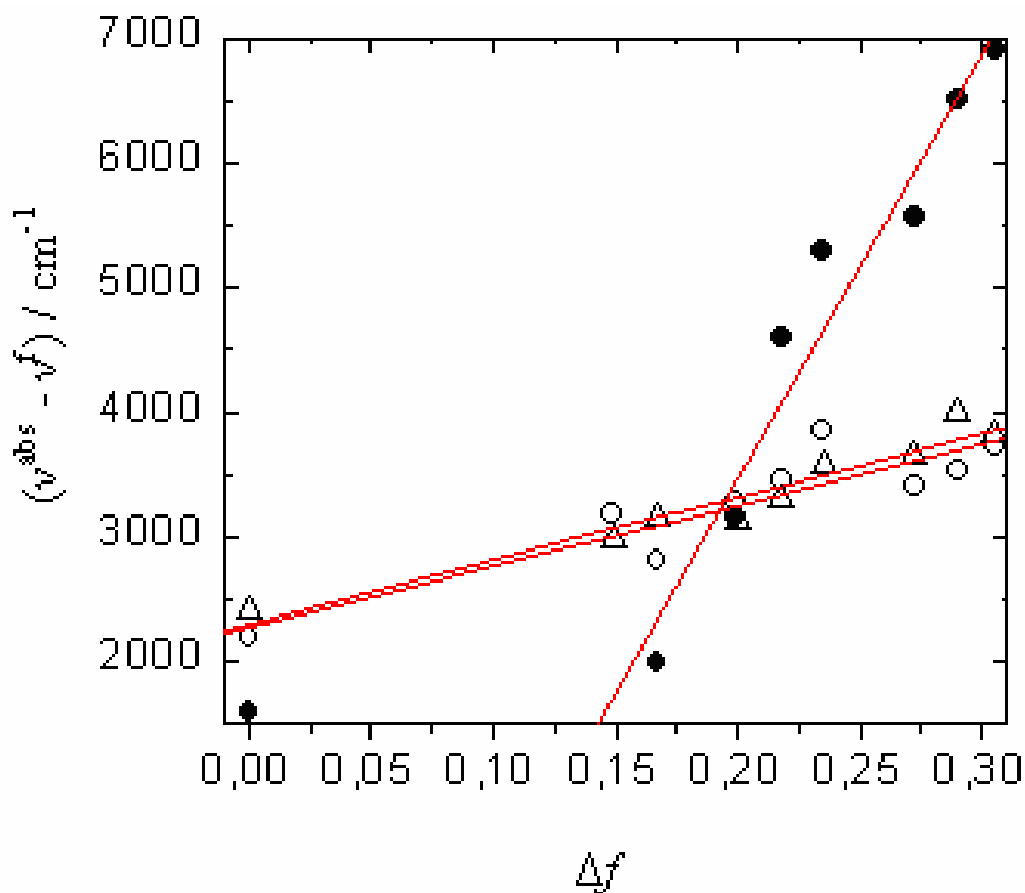
3.1. ábra Az **1**-, **4a**-, **4b**- és **4c**-vegyületek elnyelési és fluoreszcencia-színképei acetonitrilben.

A 3.1. ábrán látható, hogy acetonitrilben a **4c**-vegyület kettős fluoreszcenciát mutat. A kevésbé jó elektrondonor anizil-szubsztituenst tartalmazó **4b** származék estében is láthatóak erre utaló jelek, de az utóbbi esetben ez nem teljesen egyértelmű. A kettős fluoreszcencia megjelenése a fluoreszcenciahatásfok növekedésével párosul, ami az élettartam növekedését is jelenti (kloroformban szobahőmérsékleten 80 ps). A hexánban nem tudtuk meghatározni az élettartamokat, mivel azok a kb. 5 ps-os felbontóképességünkönél rövidebbek voltak. Annak ellenőrzésére, hogy a **4c**-vegyület esetében valóban kettős fluoreszcenciát látunk, időfüggő fluoreszcencia-lecsengési görbéket vettem fel acetonitrilben -44 °C-on, ahol leginkább várható volt, hogy a mérés kiértékelhető eredményt ad. A detektálási hullámhossz az LE emisszióra jellemző 500 nm mellett 590 nm volt, ahol döntően az ICT állapot emittál. A 3.2. ábrán bemutatott görbék egyértelműen bizonyítják, hogy reverzibilis kétállapotú rendszerrel álunk szemben, ahol a fényelnyeléskor keletkező LE állapot igen gyors reakcióban termeli, a még ezen az alacsony hőmérsékleten is meglehetősen rövid élettartamú, töltésátviteli jellegű szingulett gerjesztett molekulát. A megfelelő sebességi állandók ($\tau_0 = 8$ ns-al számolva) $k_a = 4 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, $k_d = 9,4 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ illetve $\tau_0' = 338$ ps.



3.2. ábra. A **4c**-vegyület fluoreszcencia-lecsengése acetonitrilben. A mérés 500 és 590 nm-en történt -44 °C-on.

Megvizsgáltuk, hogy az oldószer polaritása hogyan befolyásolja az emissziós maximumok értékét. A 3.3. ábrán az Onsager-féle $\Delta f = (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1) - (n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$ paraméter függvényében mutatom be az elnyelési és a fluoreszcencia-színképek maximumainak különbségét (Stokes-eltolódás). A származtatható dipólusmomentum-változás 5,1, 5,5 és 15,5 Debye a **4a**-, **4b**- és a **4c**-vegyületekre. Várakozásunknak megfelelően a **4c** esetében (ICT állapot emittál) sokkal nagyobb ez az érték, mint a másik két molekulánál, ahol az emittáló állapot egyértelműen LE karakterű. Az eltérésnek az lehet az oka hogy, a 2-(6-metoxinaftil)-csoport egyrészt a legjobb elektrondonor tulajdonságú szubsztituens a sorozatban (3.1. táblázat), másrészt ennél a szubsztituensnél kerül legmesszebbre egymástól a pozitív és a negatív töltések súlypontja.



3.3. ábra. A Stokes-eltolódás a Δf oldószerpolaritás-paraméter függvényében (Lippert – Mataga – ábrázolás). A vegyületek: **4a** (\circ), **4b** (Δ) és **4c** (\bullet); míg az oldószerek balról jobbra: hexán, kloroform, dietil-éter, etil-acetát, diklórmétán, benzonitril, butironitril, propionitril és acetonitril.

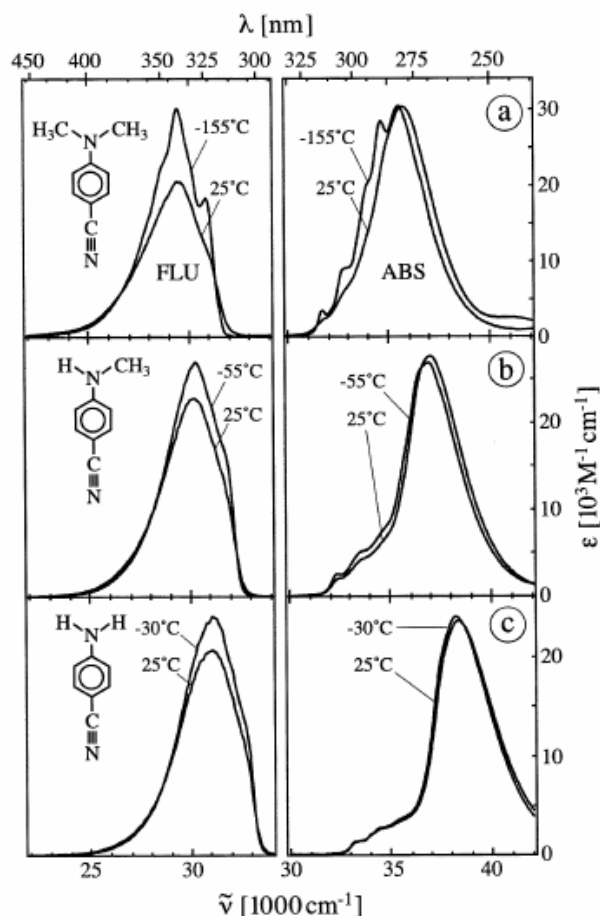
Érdeemes felfigyelni arra, hogy a **4c**-vegyület esetében hexánban tapasztalható Stokes-eltolódás nem tartozik az ICT állapot dipólusmomentum-változását leíró egyeneshez. Ez természetesen összhangban van azzal a megfigyeléssel, hogy hexánban mindegyik modellvegyületünk az LE állapotból emittál. A konklúzió szempontjából egy fontos becslést nyerhetünk, ha a **4c**-vegyület egyenesének a tengelymetszetét vizsgáljuk. Formálisan ez a hexánra vonatkozó adat adja meg a Stokes-eltolódást akkor, ha az oldószerezrelaxáció elhanyagolható. A negatív tengelymetszetet hozzáadva a **4c** hexánban mérhető $E(S_1,0/0)$ adatához $25700 \pm 900 \text{ cm}^{-1}$ -et kapunk, amit az ICT sávhoz tartozó elnyelési színek maximumával (26840 cm^{-1}) lehet összevetni. Ha figyelembe vesszük, hogy a várhatóan elhanyagolható szerkezeti relaxációval jellemezhető LE gerjesztett állapotban a Stokes-eltolódás 1300 cm^{-1} körül van (**4a** és **4b** hexánban), azt kell mondanunk, hogy az ICT állapot esetében a szerkezeti relaxáció energetikai hatása rendkívül kicsi. A kettős lumineszkáló NF23NI esetében, ahol modellünk szerint jelentős szerkezeti relaxáció játszódik le, a hexánban mérhető ICT elnyelési és emissziós maximumok különbsége mintegy 9800 cm^{-1} .³¹ A szerkezeti relaxáció hatása a **4c**-vegyületnél sokkal kisebb, mint az *N*-arilnaftálimideknél, így valószínűsíthető, hogy a fluorenon és az aril-csoport közötti kötés kötésrendje nem különbözik számottevően a **4c**

molekula két szingulett gerjesztett állapotában, amit a Hückel szintű MO számítások is alátámasztanak.

Ezek alapján azt kell mondanunk, hogy ugyan sikerült olyan aromás szénen arilezett származékot előállítanunk (a **4c**-vegyületet) amely kettős fluoreszcenciát mutat, de ez a vegyület nem a naftálimid-típushoz tartozik, hanem viselkedése sokkal inkább hasonlít a biantrilokra,⁵¹ amelyeknél a kettős fluoreszcencia nem jár együtt számottevő szerkezeti relaxációval. Vizsgálataink alapján úgy tűnik, a naftálimid-típusú kettős fluoreszcenciának szükséges feltétele a heterociklusos *N*-aril kötés.

4.4. DMABN és analógjainak fotofizikája

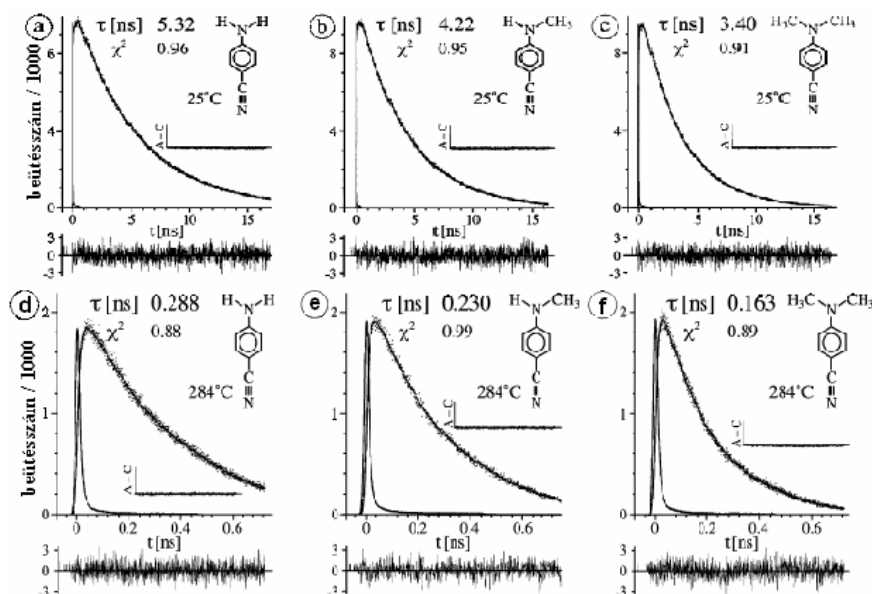
4.4.1. ABN, MABN, DMABN és 4-azetidilbenzonitril-származékok fluoreszcenciája paraffin oldószerekben



4.1. ábra: DMABN, MABN és ABN elnyelési és fluoreszcencia-színképe 2-metilpentánban (2MP).

A 4-(dimetilamino)benzonitril, számos származékához hasonlóan hexánban nem mutat kettős fluoreszcenciát.⁵² Ez egyértelműen arra utal, hogy az 1L_a állapotban a molekula szerkezeti relaxációja nem elegendő ahhoz, hogy energiája az 1L_b állapot energiája alá csökkenjen; ehhez az is kell, hogy az 1L_b -nél nagyobb dipólusmomentumú 1L_a állapotú molekula körül az oldószerburok (toluolnál polárosabb oldószerben) átrendeződjön. Az ebből származó energianyereség már elég ahhoz, hogy az 1L_a váljon a legkisebb energiájú gerjesztett szingulett állapotúvá. A bemutatásra kerülő 4-(metilamino)benzonitril (MABN) és 4-aminobenzonitril (ABN) molekuláknál⁵² az 1L_b és

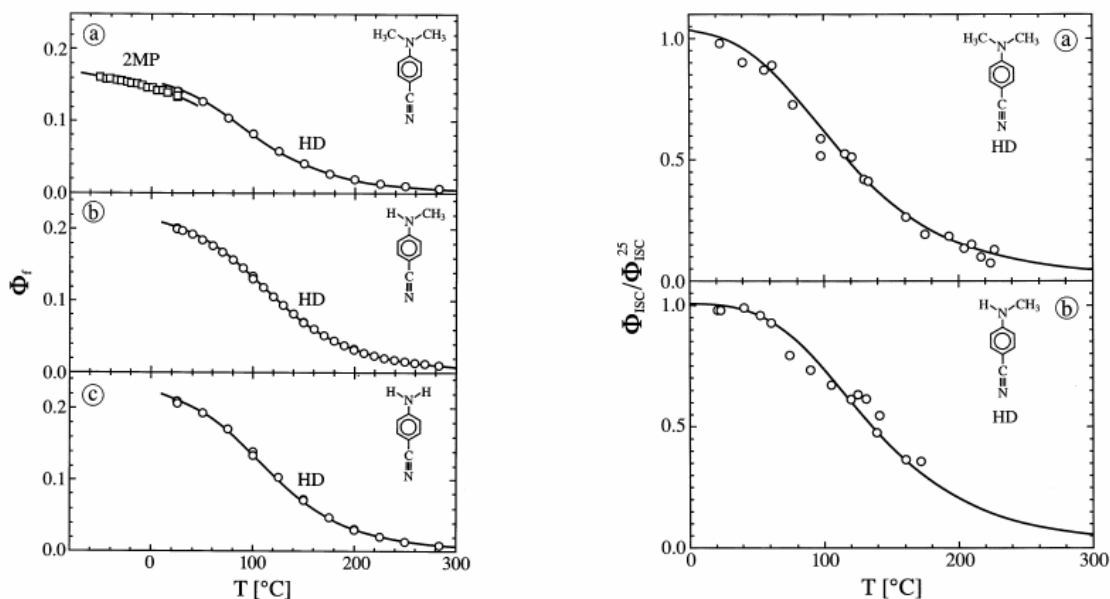
az 1L_a állapotok energiája olyan nagymértékben különbözik egymástól, hogy még legpolárosabb oldószerben sem cserélődik meg az állapotok sorrendje, azaz a molekulák minden egyes oldószerben szabályos, tükörszimmetrikus fluoreszcenciát mutatnak. Ha a dimetilamino-csoportot azetidinil helyettesítjük⁵³ (pl. 4-azetidinilbenzonitril, P4C) a molekula energetikai viszonyai úgy változnak meg, hogy a kettős fluoreszcencia kialakulása nehezebbé válik. A vizsgált P4C, hasonlóan a 2 és 3 helyzetben fluorozott származékaihoz⁵³ (P4C2F és P4C3F) paraffinokban kizárólag az LE állapotból emittál. Ebben a fejezetben az LE állapotú szingulett gerjesztett molekulák (1L_b) tulajdonságait vizsgáljuk. A 4.1. ábrán a DMABN, MABN és az ABN molekulák elnyelési és fluoreszcencia-színképeit mutatom be (a P4C-származékoké lényegében hasonló alakú). Az elnyelési színképeken jól látható, hogy a szimmetria-tiltott 1L_b sáv energiája ($31\text{--}33000\text{ cm}^{-1}$) az *N*-metil szubsztitúció hatására kevésbé tolódik a kisebb energiák felé, mint ahogy azt az intenzívebb, szimmetria-megengedett 1L_a sáv esetében tapasztaljuk ($35\text{--}39000\text{ cm}^{-1}$). A fluoreszcencia-színképeken az 1L_b -vel analóg szubsztituenshatás észlelhető. Mindhárom vegyület fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezője szobahőmérsékleten a 0,1-0,2 tartományba esik, és értéke a hőmérséklet növekedésével csökken.



4.2. ábra: ABN, MABN és DMABN molekulák fluoreszcencia-lecsengési görbéi *n*-hexadekánban 25 °C és 284 °C-on.

A fluoreszcencia-lecsengés jellege a hőmérséklettől és az alkalmazott paraffin oldószer lánchosszától függetlenül egy-exponenciális karakterű volt. A hőmérséklet emelkedésével az élettartam jelentősen csökkent. Ennek illusztrálására a 4.2. ábrán tipikus lecsengési görbéket mutatok be. A méréseket *n*-hexadékan (HD) oldószerben végeztük szobahőmérsékleten és 284 °C-on. Az élettartam adatok hőmérsékletfüggése arra utal, hogy több, egymással versengő folyamat is szerepet játszik a szingulett DMABN-származékok energiavesztésében. A jelenség értelmezéséhez meghatároztuk a szobahőmérsékletű triplettképződés kvantumhasznosítási tényezőit ($^3\Phi$, 4.1. táblázat), majd megmértük a triplett – triplett (TT) elnyelési színképeket. A $^3\Phi$ hőmérséklet-függésének meghatározásához ugyanazon mintával különböző hőmérsékleteken

megmértük a tranziens-elnyelést ($\Delta A_0 = c_0 \epsilon l$). A jelek aránya megadja a triplettképződési hatásfokok az arányát, ha feltételezzük, hogy a moláris abszorbancia (ϵ) nem függ jelentősen a hőmérséklettől. (A gerjesztő hullámhosszon mérhető abszorbancia hőmérsékletfüggését korrigálni kell.) Az eljárás helyességét úgy ellenőriztük, hogy néhány hőmérsékleten az energiaátadásos módszerrel is meghatároztuk a $^3\Phi$ -ket; a két különböző eljárással kapott értékek jó egyezést mutattak (4.3. ábra). Az ábrákon bemutatott adatokból egyértelmű, hogy a hőmérséklet növekedésével csökkenő fluoreszcenciaintenzitásért és a rövidülő élettartamért egy hőmérsékletfüggő belső konverziós reakció a felelős.

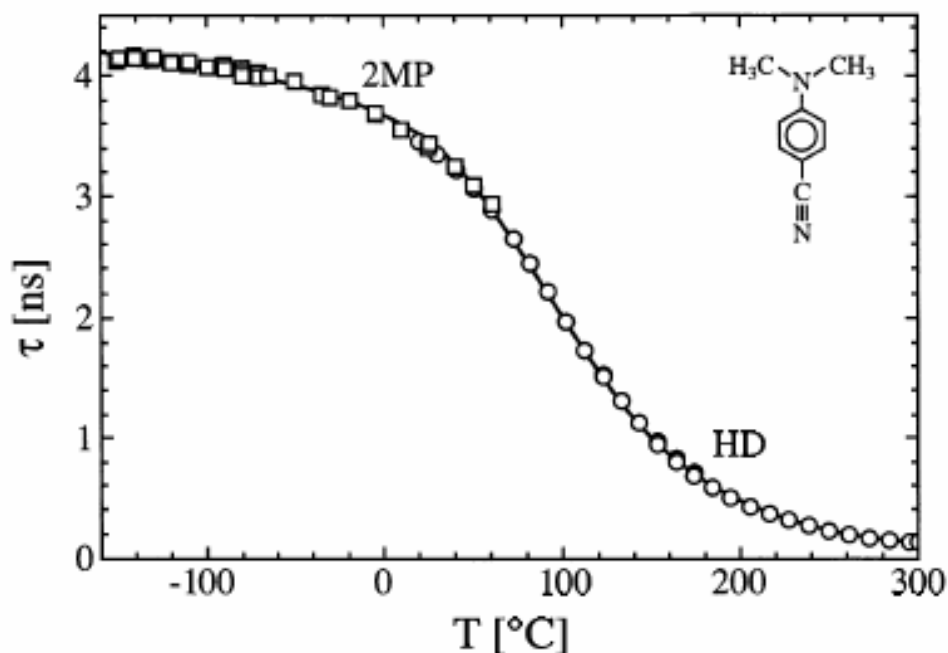


4.3. ábra: DMABN, MABN és ABN fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezőinek, illetve a triplettképződés relatív hatásfokának hőmérsékletfüggése *n*-hexadekánban.

A minket érdeklő Arrhenius-paramétereket úgy kaptuk meg, hogy egyidejűleg optimalizáltuk az élettartamok, a fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezők és a triplettképződés relatív kvantumhasznosítási tényezőinek hőmérsékletfüggését leíró függvények változóit. A függvények általában 5-6 illesztési paramétert tartalmaztak, így például az élettartamot a következő egyenlet alapján számoltuk:

$$1/\tau = k_f^0 (n^2/n_0^2) + A_{ic} \exp(-E_{ic}/RT) + k_{isc}^0 + A_{isc} \exp(-E_{isc}/RT) \quad (4.1.)$$

A k_f^0 , a fluoreszcencia 25 °C-on mérhető sebességi állandója, a k_f hőmérsékletfüggését a törésmutató hőmérsékletfüggésén keresztül értelmeztük. A belső konverzió sebességéről feltételeztük, hogy csak hőmérsékletfüggő tagot tartalmaz (paraméterei A_{ic} , E_{ic}), míg a spinváltó reakció leírására egy hőmérsékletfüggetlen (k_{isc}^0) és egy hőmérsékletfüggő tagot is fel kellett tételeznünk (paraméterei: A_{isc} , E_{isc}). Példaképpen a DMABN-nel mért lecsengési időállandók illesztését mutatom be a 4.4. ábrán.



4.4. ábra: A szingulett gerjesztett DMABN élettartamának hőmérsékletfüggése *n*-hexadekánban (HD) és 2-metilpentánban (2MP).

Összegzésképpen a 4.2. táblázatban megadom a megfelelő Arrhenius-paramétereket, a szingulettenergiák értékeit (1E_1) és az elnyelési színeképekből becsülhető Δ^1E -ket, amelyek az L_b és az L_a állapotok energiakülönbségének felelnek meg alapállapotban.

4.1. táblázat: DMABN analógok fotofizikai adatai 25 °C-on. Az Arrhenius-paraméterek *n*-hexadekánban (HD), a szingulettenergiák 2-metilpentánban (2MP) lettek meghatározva. (A zárójelben lévő adatok becslések, az illesztés során nem lettek optimalizálva.)

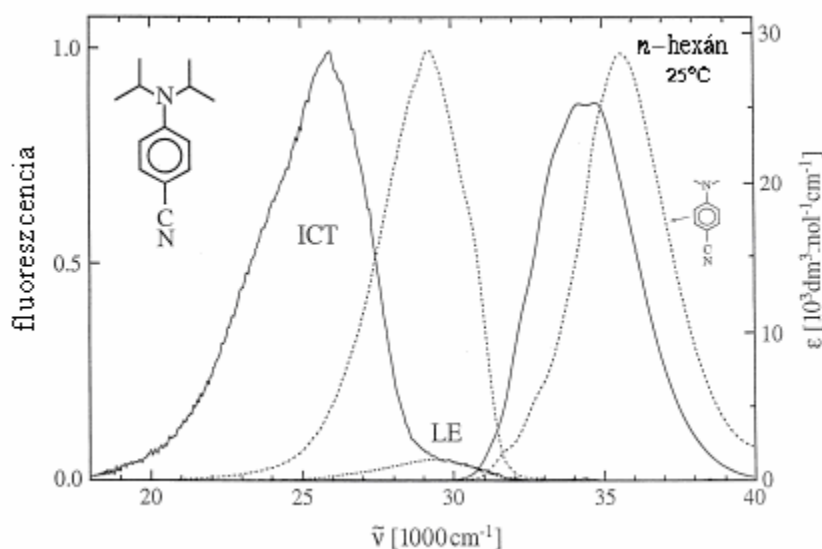
vegyület	1E_1	Δ^1E_1	E_{ic}	A_{ic}	E_{isc}	A_{isc}	k_{isc}^0	k_f^0
	kJ	kJ	kJ mol ⁻¹	10 ¹² s ⁻¹	kJ mol ⁻¹	10 ⁹ s ⁻¹	10 ⁹ s ⁻¹	10 ⁷ s ⁻¹
DMABN	376	48	31,2	5,1	3,9	0,20	0,19	2,0
MABN	384	57	34,3	6,7	5,6	0,21	0,16	2,3
ABN	394	62	34,7	6,4	5,6	0,25	0,12	2,0
P4C	373	52	38,1	19	2,1	0,3		2,2
P4C2F	378	54	15,5	2,2	(0,4)	0,7		3,9
P4C3F	375	50	23,9	3,7	(0,8)	1,0		4,6

A táblázatban bemutatott adatokból megállapítható, hogy minden általunk vizsgált gerjesztett DMABN-származéknál alacsony hőmérsékleteken a spinváltó folyamat a domináns energiavesztő folyamat. A reakció viszonylag kicsi preexponenciális tényezővel és vegyületről vegyületre változó aktiválási energiával jellemezhető. Valószínűleg a reakcióban szerepet játszik egy magasabb tripllett állapotra történő átmenet is. Magasabb hőmérsékleten egyre fontosabbá válik egy termikusan aktivált belső konverziós reakció, amelynek a preexponenciális tényezője meglehetősen nagy. A belső konverzió aktiválási energiája nem függ a kettős fluoreszcenciás tulajdonságokat alapvetően befolyásoló $L_a - L_b$ szingulettenergia-különbségtől, azaz elmondhatjuk, hogy

a DMABN-származékoknál sincs a kettős fluoreszcenciának és a belső konverzióknak közvetlen köze egymáshoz. Ellentétben az elektrondonor szubsztituens (amino-csoport) kémiai minőségével, az fenil-gyűrű fluor-szubsztitúciója (különösen a 2-es helyzetben) jelentősen lecsökkenti a belső konverzió aktiválási energiáját, ami arra utal, hogy a folyamat reakciókoordinátája esetleg valamilyen gyűrűdeformációs módus lehet. A fluor-szubsztituensek természetesen befolyásolják a benzol-gyűrűn kialakuló töltéseloszlást is, mind az alap, mind a szingulett gerjesztett állapotban. Ez a 3/5 hidrogének illetve a metil-hidrogének közötti Coulomb tasztításon keresztül jelentősen megváltoztathatja a belső konverzió hatékonyságát.

4.4.2. A 4-(diizopropilamino)benzonitril (DIABN) fluoreszcenciája alkánokban.

A legtöbb DMABN-származék hexánban kizárólag az LE állapotból emittál. Az oldószerrelaxáció hiányában a szerkezeti relaxáció nem elegendő arra, hogy az alapállapotnak megfelelő geometriánál nagyobb energiájú ICT állapot energiája, a gerjesztést követően, az LE energiája alá csökkenjen. Vizsgálataink során⁵⁴ sikerült találnunk egy olyan származékot, amely hexánban is kettős fluoreszcenciát mutat. Ez a 4-(diizopropilamino)benzonitril (DIABN). A vegyület elnyelési és fluoreszcencia-színképét a 4.5. ábrán mutatom be.

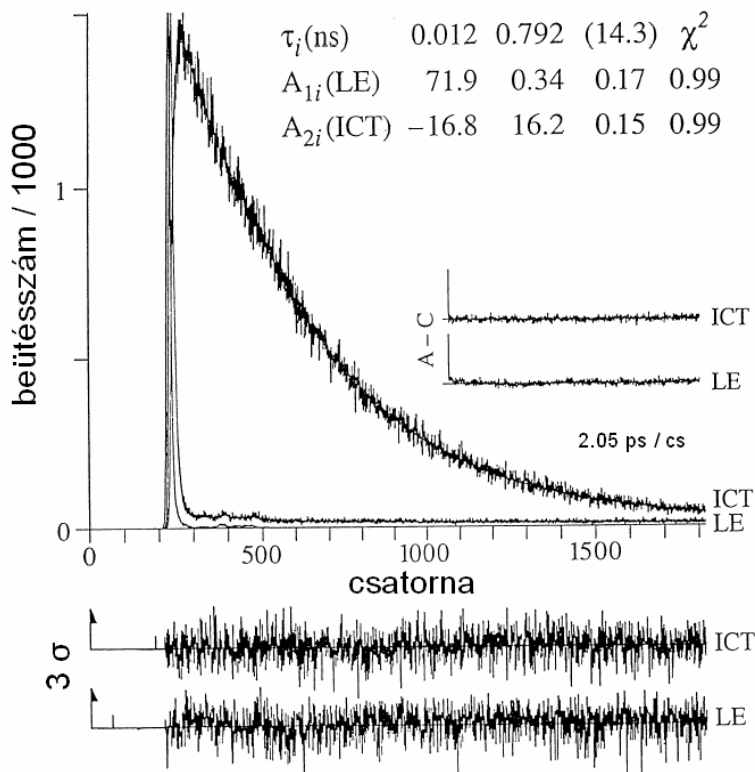


4.5. ábra: A DIABN és a DMABN elnyelési és fluoreszcencia-színképei *n*-hexánban.

Jól látható az ábrán, hogy a DIABN döntően az ICT állapotból emittál, bár az LE emisszió jelenléte itt is észlelhető. A DIABN szingulettenergiája kb. 600 cm^{-1} -gyel (7,1 kJ) kisebb, mint ami a DMABN esetében becsülhető. Ez a különbség elsősorban annak köszönhető, hogy a diizopropilamino-csoport jobb elektrondonor, mint a dimetilamino. Sokkal figyelemreméltóbb, hogy az ICT átmenetnek megfelelő elnyelés energiája ennek több mint duplájával csökken (1400 cm^{-1} , azaz kb. 17 kJ). Valószínűleg ez a „nyereség” teszi lehetővé, hogy a DIABN már hexánban is kettős fluoreszcenciát mutat. Szobahőmérsékletű szolvatokromatizmus vizsgálatokkal megállapítottuk, hogy az ICT állapot dipólusmomentuma 18 ± 1 Debye, ami gyakorlatilag megegyezik a DMABN-nél mérhető adattal.

A várakozásnak megfelelően a $\Phi_f(\text{ICT}) / \Phi_f(\text{LE})$ fluoreszcencia arány a hőmérséklet csökkenésével csökken, így alacsonyabb hőmérsékleteken a rendszer fluoreszcenciájának

az időfüggése jól mérhetővé válik. A 4.6. ábrán bemutatott mérések azt bizonyítják, hogy olyan reverzibilis kétállapotú rendszerrel állunk szemben, ahol kizárólag az a LE gerjesztett állapot képződik a gerjesztés során.



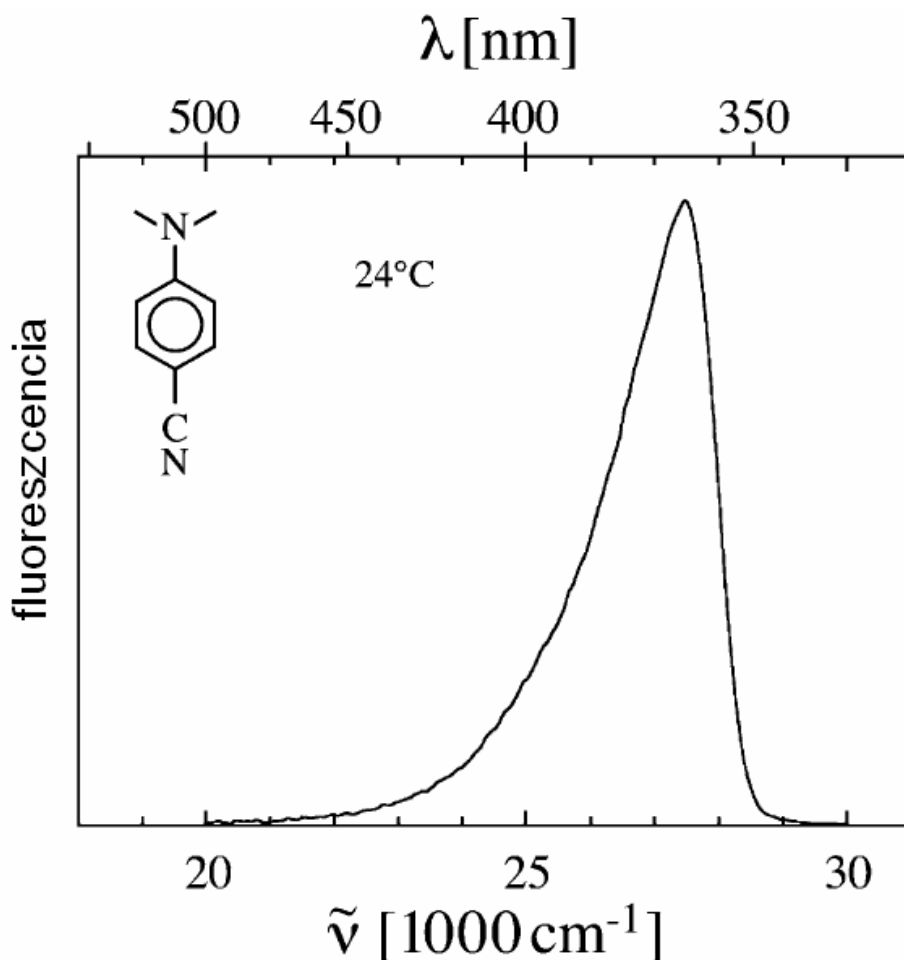
4.6. ábra: DIABN fluoreszcencia-lecsengési görbéi *n*-hexánban -90 °C-on. A zárójelben lévő élettartamhoz tartozó adatok a fotobomlás termékéhez rendelhetők.

Az LE \rightarrow ICT reakció sebessége nagyon gyors (25,5 °C-on $k = 3,4 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$; $E = 5,9 \text{ kJ mol}^{-1}$, $A = 3,5 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$), a visszaalakulás sebessége ellenben csak kb. $4\text{-}8 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. Az ICT állapot élettartama nagyjából hőmérsékletfüggetlen és 1 ns körüli. A nagy tripllettképződési kvantumhasznosítási tényezőért ($\Phi_{\text{isc}} = 0,94$) egy az ICT állapotból kiinduló hatékony spinváltó reakció a felelős. A kicsiny fluoreszcenciahozamért ($\Phi_f = 0,008$) a rövid ICT élettartamot, és az azt okozó gyors spinváltó folyamatot okolhatjuk. Az ICT állapot radiatív élettartama hosszú (kb. egy nagyságrenddel hosszabb, mint az LE állapotához tartozó érték), mivel a folyamat szimmetria-tiltott.

4.4.3. DMABN-származékok fluoreszcenciája kristályokban.

A nagyenergiájú ciklotronok létrehozása és az ottani mérőrendszerek fejlesztése lehetővé tette a pikoszekundum időfelbontású röntgendiffrakciós vizsgálatokat. az ilyen méréseknek rendkívül nagy a jelentősége, mert direkt információkat szolgáltathatnak a rövid élettartamú speciesek szerkezetéről, amire egyébként csak közvetett kísérleti adatokból tudunk jelenleg következtetni. Ilyen vizsgálatok jelenleg elsősorban kristályos anyagokon végezhetőek, ezért megnőtt a jelentősége a kristályokon végzett klasszikus fotokémiai kutatásoknak. Az időfelbontott röntgendiffrakciós vizsgálatokat akkor lehet siker reményében végezni, ha az adott rendszer fotofizikai és kinetikai tulajdonságait már előzőleg felderítették.

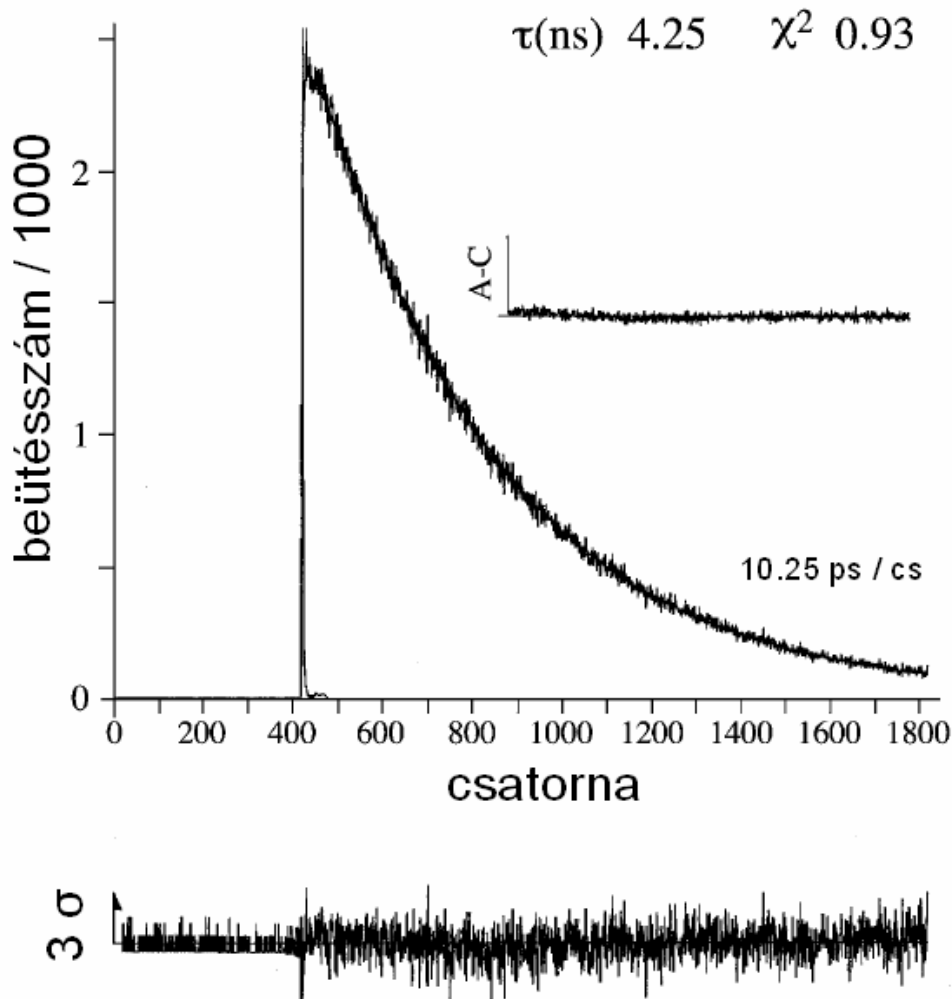
A mintákat tisztított (szublimált, átkristályosított) anyagokból állítottuk elő dietil-éter – hexán oldószerkeletéből, a vizsgálatokat többnyire egyetlen - kvarc kapillárisban elhelyezett - jól fejlett kristályon végeztük. Az ABN és az MABN kizárólag, míg a DMABN döntően LE állapotból fluoreszkált.⁵⁵ Az utóbbi esetben változó intenzitással jelentkezett némi lumineszcencia a zöld tartományban is. Ezt a szakirodalomban különbözőképpen magyarázták⁵⁶ (foszforeszcencia illetve ICT emisszió). Kimutattuk, hogy egyértelműen a DMABN szokásos szintetikus prekursorából, a dimetilamino-benzaldehidből származik.⁵⁷ A kristályban kis mennyiségű szennyezés is hatékonyan kiolthatja a nála nagyobb energiájú molekulákat, és a folyamat eredményeképpen a szennyezés emissziója viszonylag intenzíven jelenik meg a színekben.



4.7. ábra: A DMABN kristály fluoreszcencia-színképe szobahőmérsékleten.

A fluoreszcencia-maximuma kristályokban eltolódik a vörös irányba (éppúgy, mint ahogy az a gerjesztési színek, vagy a KBr pasztillában mérhető elnyelési színek esetében tapasztalható), amennyiben azt a megfelelő folyadék fázisú színekkel hasonlítjuk össze. Ennek egyrészt az az oka, hogy a kristályok optikailag sűrű minták, és a belsőszűrő-hatás ezt eredményezi, másrészt a kristályok szerkezetéből adódóan a szomszédos molekulák elektromágneses terének is lehet hatása a színekre.

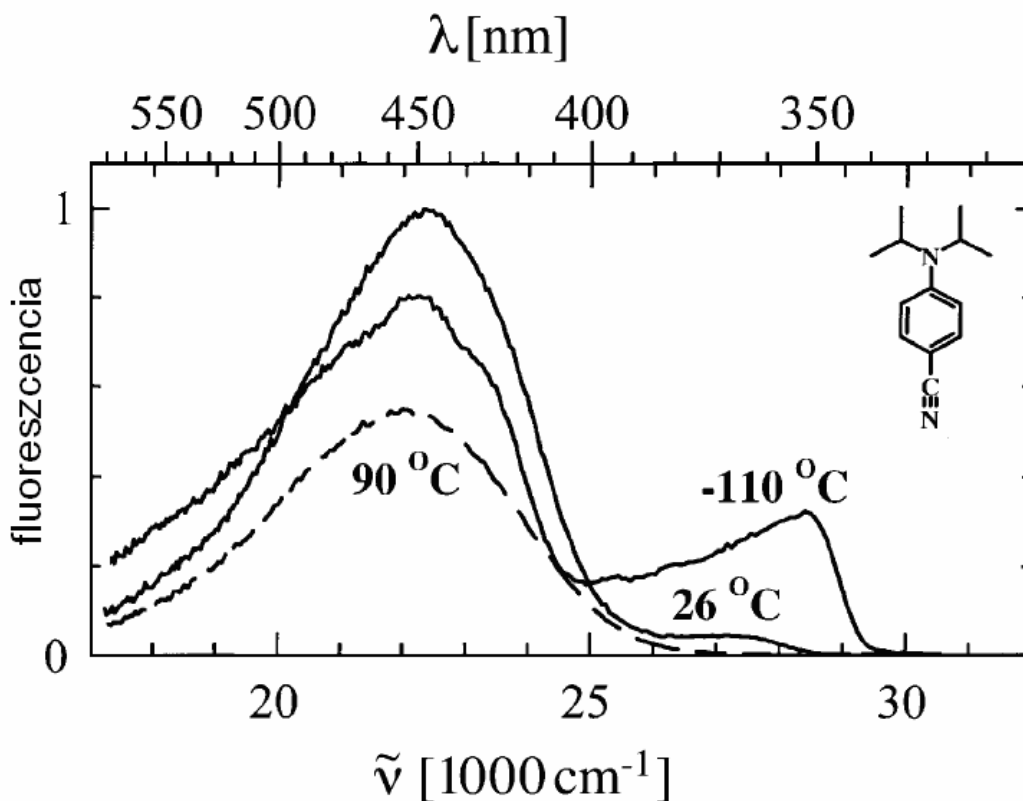
Többféle tisztítási eljárást is megpróbáltunk (HPLC, zónaolvasztás, átkristályosítás, szublimáció), de tökéletes fluoreszcencia-lecsengési görbét csak olyan mintán kaptunk, amelyet egy olyan szintetikus úton állítottunk elő, ahol kizárható volt a kritikus szennyezés képződése.⁵⁷



4.8. ábra: DMABN kristály fluoreszcencia-lecsengése szobahőmérsékleten.

Ezek a minták a lecsengés egy-exponenciális karaktert mutatott, meglehetősen hosszú élettartammal (4.8. ábra). Hosszabb besugárzás hatására - a fotobomlás miatt - a kristályoknál is megjelenhet egy újabb időállandójú komponens. Természetesen érzékeltük a $-35 - -65\text{ }^{\circ}\text{C}$ tartományban a DMABN kristályok fázisátalakulását. A folyamat elsősorban a fluoreszcencia-maximum 10-15 nm-es eltolódásán volt megfigyelhető, az élettartam csak kisebb mértékben változott, viszont a folyamat természetének megfelelően, ugrásszerűen. A fázisátalakulás hőmérséklete kristályról kristályra kismértékben változott. A DMABN-hez hasonlóan az MABN és az ABN kristályok is dominánsan hosszú élettartamú, egy-exponenciális fluoreszcencia-lecsengést mutattak.

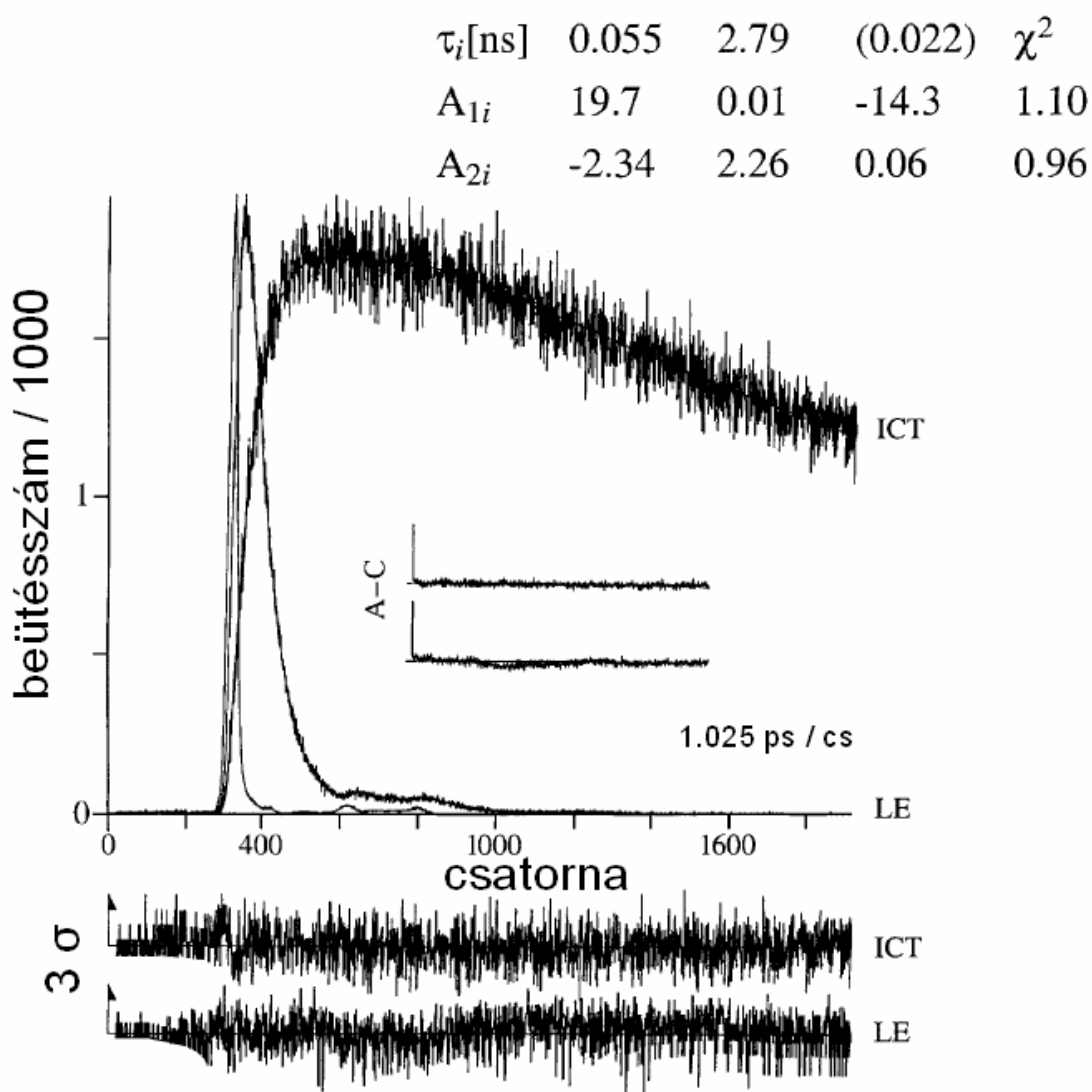
A kristályos DIABN spektroszkópiája és fotofizikája jellegzetesen más képet mutat, mint az előzőekben bemutatott vegyületeké (4.9. ábra).⁵⁵



4.9. ábra: DIABN kristály és olvadék fluoreszcencia-színképe különböző hőmérsékleteken.

Szobahőmérsékleten a gyenge LE fluoreszcencia mellett, egy erőteljes ICT emisszió jelentkezik. Olvadékban természetesen csak az utóbbi látszik, mivel az olvadéknak megfelelő polaritáson a DMABN LE emissziójának az intenzitása elhanyagolható. Lehűtve a kristályt megnő az LE emisszió relatív intenzitása, ami reményt adott arra, hogy időfelbontott mérésekkel is igazolhassuk a kettős fluoreszcencia meglétét. A -110 °C-on mért görbék (4.10. ábra) jól látható, hogy a hosszabb hullámhosszokon fluoreszkáló, hosszú élettartamú gerjesztett molekulához (ICT) tartozó jel felfutása, és az LE emisszió lecsengés azonos időskálára esik. Szobahőmérsékletű mérések az LE \rightarrow ICT reakció időállandójára 11 ps-ot adtak, ami lehet kicsit túlbecsült is, tekintettel arra, hogy ez az érték már nincs messze a mérőrendszer felbontásától. Mindenesetre elmondható hogy 30-40 ps-al a gerjesztés után, a DIABN kristályokban kizárólag az ICT állapot van jelen.

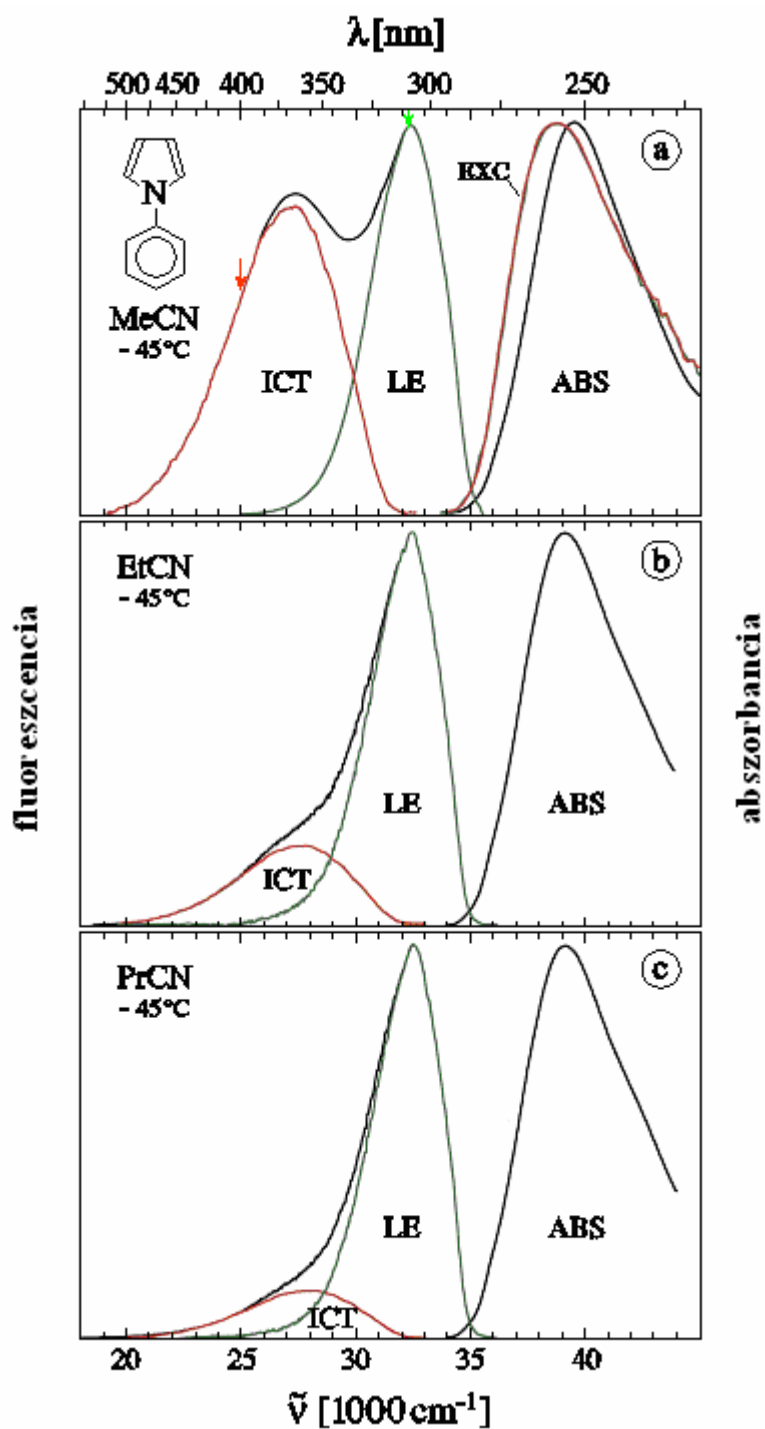
E mérésekre alapozva egyrészt könnyebben értelmezhetővé váltak a DMABN-en végzett időfelbontott röntgendiffrakciós vizsgálatok.¹³ Egyértelmű, hogy az ott kapott adatok az LE állapotra vonatkoznak. Ugyanakkor, vizsgálatainkra támaszkodva lehetővé vált egy olyan szingulett gerjesztett molekula szerkezetének meghatározása, amely ICT karakterű (DIABN), és az eredmények azt mutatták, hogy az ICT állapotban a dialkilamino-csoportnak a benzonitril síkjával bezárt szöge kisebb, mint amely értékkel a molekula az alapállapotban jellemezhető.¹⁴



4.10. ábra: DIABN kristályon mérhető fluoreszcencia-lecsengések -110 °C-on. Gerjesztő hullámhossz: 328 nm, detektálás: 378 nm (LE) és 473 nm (ICT).

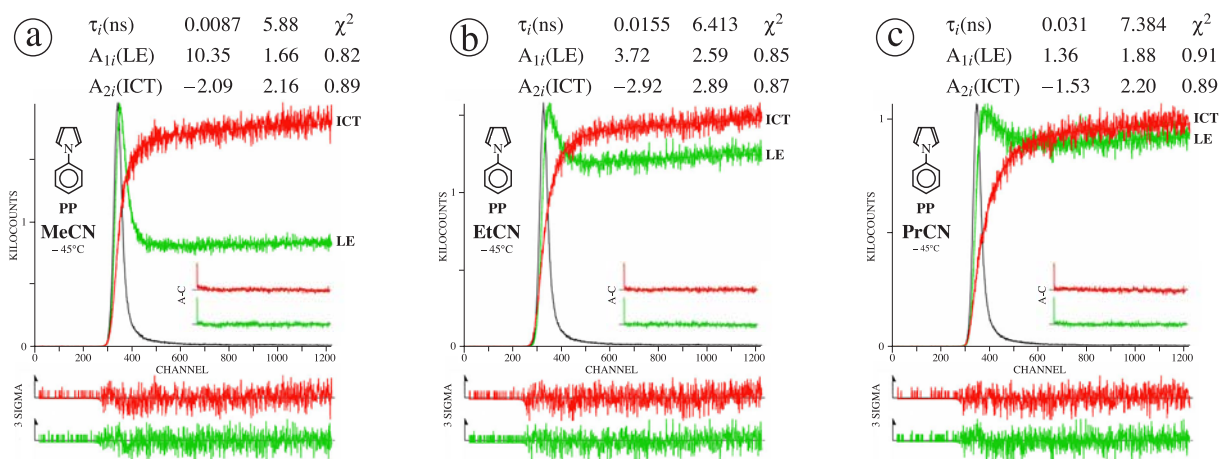
4.4.4. Az *N*-fenilpirrol és származékai

A DMABN mellett az *N*-fenilpirrol (PP) a másik olyan kisméretű kettős fluoreszkáló molekula, amelyet egyrészt kísérletileg alaposabban tanulmányoztak, és ugyanakkor a gerjesztett állapotokról több, magasabb szintű számítás is készült.



4.11. ábra: Az *N*-fenilpirrol elnyelési és fluoreszcencia-színképe acetonitrilben (MeCN), propionitrilben (EtCN) és butionitrilben (PrCN) -45 °C-on.

A PP apoláros oldószerben csak az LE fluoreszcenciát mutatja, míg a polaritás növekedésével megjelenik az ICT emisszió is.⁵⁸ A kettős fluoreszcencia jelensége legszébben lehűtött acetonitrilben figyelhető meg (4.11. ábra).⁵⁹ Az időfelbontott mérések is meggyőzően mutatják, hogy kétállapotú reverzibilis rendszerekre jellemző kinetikával lehet leírni a fotofizikai rendszer viselkedését (4.12. ábra).⁵⁹



4.12. ábra: N-fenilpirrol fluoreszcencia-lecsengése -45 °C-on acetonitrilben (a) propionitrilben (b) és butyronitrilben (c). Gerjesztési hullámhossz: 276 nm, detektálási hullámhossz: 292nm (LE) és 430 nm (ICT).

4.12. ábrán láthatókhöz hasonló mérésekből származtatott termodinamikai adatokat mutatok be a 4.2. táblázatban. Az LE \rightarrow ICT reakció entalpiaváltozása egyre negatívabb lesz az oldószer polaritásának növekedésével. Stevens-Bán-típusú mérések segítségével megmutattuk, hogy a polaritás további csökkenésének hatására a ΔH° továbbra is monoton változik: értéke -5,0 illetve -3,9 kJ mol⁻¹ butyronitrilben és valerónitrilben. Ez a tendencia várható, ha figyelembe vesszük, hogy az ICT állapot dipólusmomentuma (kb. 13 Debye) sokkal nagyobb, mint az alap- vagy az LE állapoté (1-3 Debye, és az irányuk is 180 °-al eltér). Ugyanakkor, az hogy ez a változás paralel fut az E_a változásával (LE \leftrightarrow ICT reakcióban az E_d nem függ a polaritástól) arra utal, hogy a reakció termodinamikai kontrol alatt van: az átmeneti állapot szerkezete várhatólag hasonlít az ICT állapothoz.

4.2. táblázat: A PP LE \leftrightarrow ICT reakciójának termodinamikai adatai acetonitrilben (MeCN) és propionitrilben (EtCN). (Az energia adatok dimenziója kJ mol⁻¹.)

oldószer	E_a	E_d	$-\Delta H^\circ$	$-\Delta H^{\circ a}$	$E(\text{FC})^b$	A_a [10 ¹² s ⁻¹]	A_d [10 ¹² s ⁻¹]
EtCN	9,0 \pm 0,4	15,7 \pm 0,4	6,7 \pm 0,4	5,9	70,8	4,2 \pm 0,4	109 \pm 17
MeCN	5,9 \pm 0,3	15,7 \pm 0,8	10,0 \pm 1,1	8,8	77,0	2,1 \pm 0,3	65 \pm 31

^a a Stevens-Bán-típusú mérésekből. ^b $E(\text{FC}) = E(S_1) - \tilde{\nu}^{\text{max}}(\text{ICT}) - (-\Delta H)$.

A fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezők mellett a megfelelő spinváltó és belső konverziós reakciókhoz tartozó adatokat is meghatároztuk (4.3. táblázat). Ha az adatokat összevetjük a *N*-(4-metilfenil)pirrol-vegyület (PP4M) megfelelő adataival, (amely molekula esetében a poláros oldószerekben sem figyelhető meg kettős fluoreszcencia), azt mondhatjuk, hogy a spinváltó reakció minden esetben a legfontosabb energiavesztő folyamat.

Az *N*-fenilpirrol LE \rightarrow ICT reakciójának sebessége rendkívül gyors: acetonitrilben a szobahőmérsékletre számolható reakciósebességi együtthatója $k_a = 2.1 \times 10^{11}$ s⁻¹. Nem valószínű, hogy ilyen nagy sebességgel le tudna játszódni egy jelentős amplitúdójú szerkezeti relaxáció (a fenil elfordulása). A megállapítást alátámasztja az is, hogy a vitathatatlanul planáris szerkezetű, az *N*-fenilpirrollal analóg fluorazin (ahol az aromás

csoportok elfordulása elképzelhetetlen) a PP-hez nagyon hasonló fotofizikai tulajdonságokat mutat.⁹

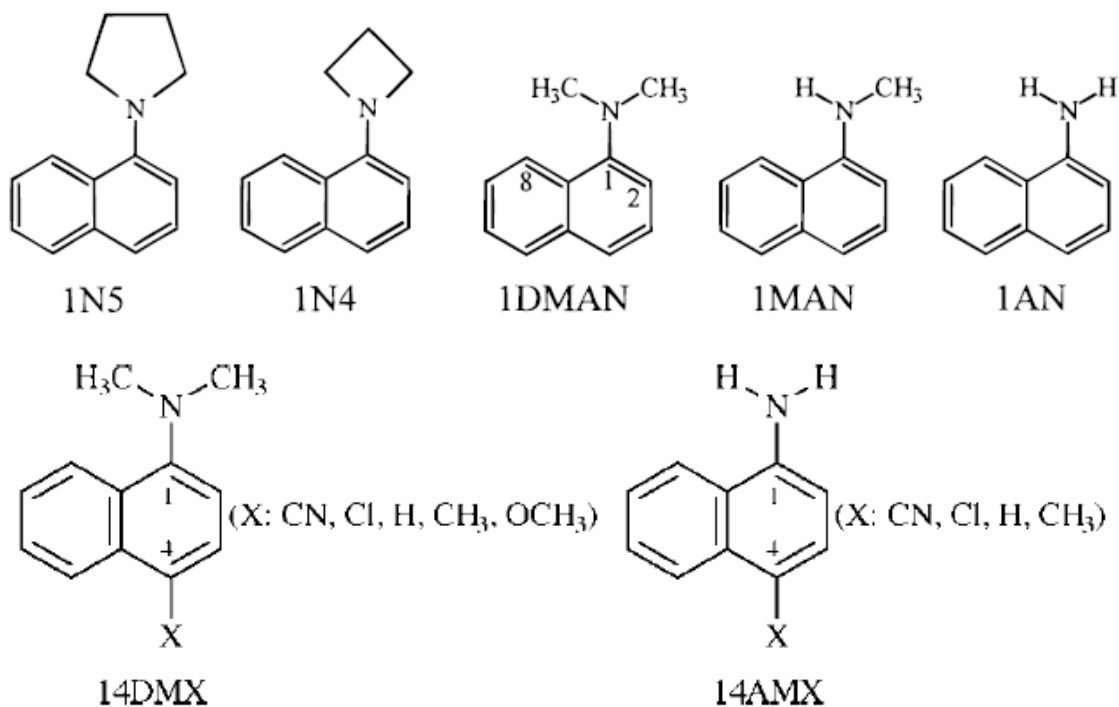
4.3. táblázat. A PP és PP4M triplettképződési (Φ_{isc}) belső konverziós (Φ_{ic}) és fluoreszcencia (Φ_f) kvantumhasznosítási tényezői *n*-hexánban, dietil-éterben és acetonitrilben 25 °C-on.

oldószer	ε		Φ_{isc}	Φ_f	Φ_{ic}	$\Phi_f(ICT)/\Phi_f(LE)$
<i>n</i> -hexán	1,88	PP	0,43	0,194 ^a	0,38	0
		PP4M	0,54	0,228 ^a	0,23	0
dietil-éter	4,27	PP	0,33	0,213 ^a	0,46	0
		PP4M	0,41	0,301 ^a	0,29	0
acetonitril	36,1	PP	0,74	0,106 ^b	0,15	0,418
		PP4M	0,60	0,361 ^a	0,04	0

^a $\Phi_f(LE)$. ^b $\Phi_f(ICT) + \Phi_f(LE)$.

4.5. Az 1-aminonaftalin és származékai

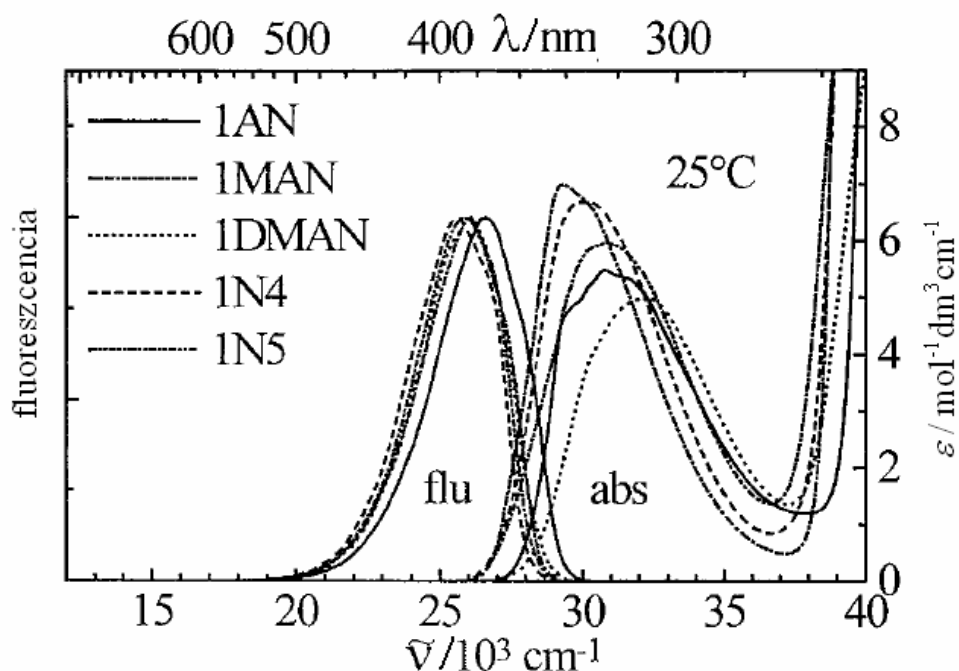
5.1. szkéma



Az 1-aminonaftalin-származékokon végzett vizsgálataink a donor – akceptor – szubsztituált aromások fotofizikai viselkedésének kutatásához kapcsolódnak. (Például az ebben a fejezetben is bemutatandó 1-(dimetilamino)naftalin-4-karbonitril (14DMCN) poláros közegben kettős fluoreszcenciát mutat.) Ezen kutatások során elsősorban azt kívántuk vizsgálni, hogy hogyan hat az aromás gyűrűhöz kapcsolódó amino-csoport szerkezeti relaxációja és az oldószerrelaxáció a gerjesztett molekulák belső konverziójára. Mivel a belső konverzió hatásfoka nem mérhető közvetlenül, a fotofizikai rendszer leírásához meg kellett határozni a gerjesztett molekulák élettartamát, és a

fluoreszcencia hatásfokok hőmérsékletfüggése mellett a triplett állapotú molekulák képződésének a sebességét is megmértük. Az 5.1. székében bemutatott vegyületeken végeztük a vizsgálatokat^{60,61} *n*-hexán, dietil-éter és acetonitril oldószerekben.

A vizsgált aminoszálamin-származékok, a korábban említett 14DMCN kivételével, szabályos (az elnyelési spektrummal tükörszimmetrikus) LE fluoreszcenciát mutattak változatos fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezővel. A fluoreszcencia-lecsengési görbék - az említett kivételtől eltekintve - egy-exponenciális karakterűek voltak. Mint ahogy az 5.1. ábrán is látható, a fluoreszcencia-színképek nagyon hasonlóak, jelentősebb eltérések inkább az elnyelési színképeken tapasztalhatóak, bár a görbék többségének kisenergiájú része alapján ott is hasonló. Alapállapotban az amino-csoport a szubsztitúció fajtájától függően kifordul a naftalin síkjából. A kifordulást elsősorban az *N*-szubsztituens α helyzetű szénén lévő hidrogénatomjának, illetve a naftalin 8-as helyzetű protonjának a taszítása eredményezi. Ezt a hatást az ab-initio kvantumkémiai számítások mellett, NMR mérések eltolódási adatai, és a molekulák elnyelési színképeinek maximumaiban mérhető moláris abszorpciós együtthatóinak a szubsztituensfüggése is igazolta.^{60,61} A szingulett gerjesztett állapotban a molekula valószínűleg planáris térhelyzetet vesz fel: a hexánban is igen jelentős Stokes-eltolódás értelmezéséhez mindenképp szükséges hogy jelentősebb szerkezeti relaxáció játszódjon le. A folyamat hajtóereje természetesen az, hogy a nitrogén magányos elektronpárja konjugációba lépjen az aromás rendszerrel (Hückel szinten az *N*-aril kötésrend planáris konformációban 0,38 körül van mind az S_0 mind az S_1 állapotban). Ugyanakkor, mivel az S_1 állapot egy dimetilamino \rightarrow naftil átmenettel jellemezhető, a kritikus protonok töltése sokkal kevésbé taszítja egymást, így a dimetilamino-csoport síkjának a naftalin síkjába történő befordulása energetikailag kedvezőbbé válik. Az előbb leírtaknak megfelelően az S_1 állapot, az *N*-szubsztituensstől függetlenül viszonylag nagy dipólusmomentummal jellemezhető (7-8 Debye).



5.1. ábra: 1-aminonaftalin-származékok elnyelési és fluoreszcencia-színképe hexánban.

A fotofizikai folyamatok Arrhenius-paramétereinek meghatározását a nagy pontossággal mérhető élettartam adatokra alapoztuk. A τ hőmérsékletfüggését a 4.1 egyenlet alapján vizsgáltuk, azzal az eltéréssel, hogy a spinváltó folyamat sebességének hőmérsékletfüggéséért felelős taghoz tartozó E_{isc} paramétert állandó értéken tartottuk. Az utóbbi értéket izopentánban, alacsony hőmérsékleteken kísérletileg határoztuk meg, ahol a spinváltó reakció határozza meg az élettartam értékét, és így itt a reakció paraméterei megbízhatóan mérhetők. Az eljárás helyességét a tripllett állapot képződésének az illesztett paraméterekkel szobahőmérsékletre számolható, és a kísérletileg meghatározott kvantumhasznosítási tényezőinek jó egyezésével igazoltuk. Az 1DMAN esetében izopentánban és acetonitrilben meghatároztuk a Φ_{isc} hőmérsékletfüggését is, amely lefutása jól leírható volt az élettartam mérésekből származtatott paraméterekkel.⁶⁰

5.1. táblázat: Az 1-aminonaftalin-származékok fotofizikai adatai *n*-hexánban.

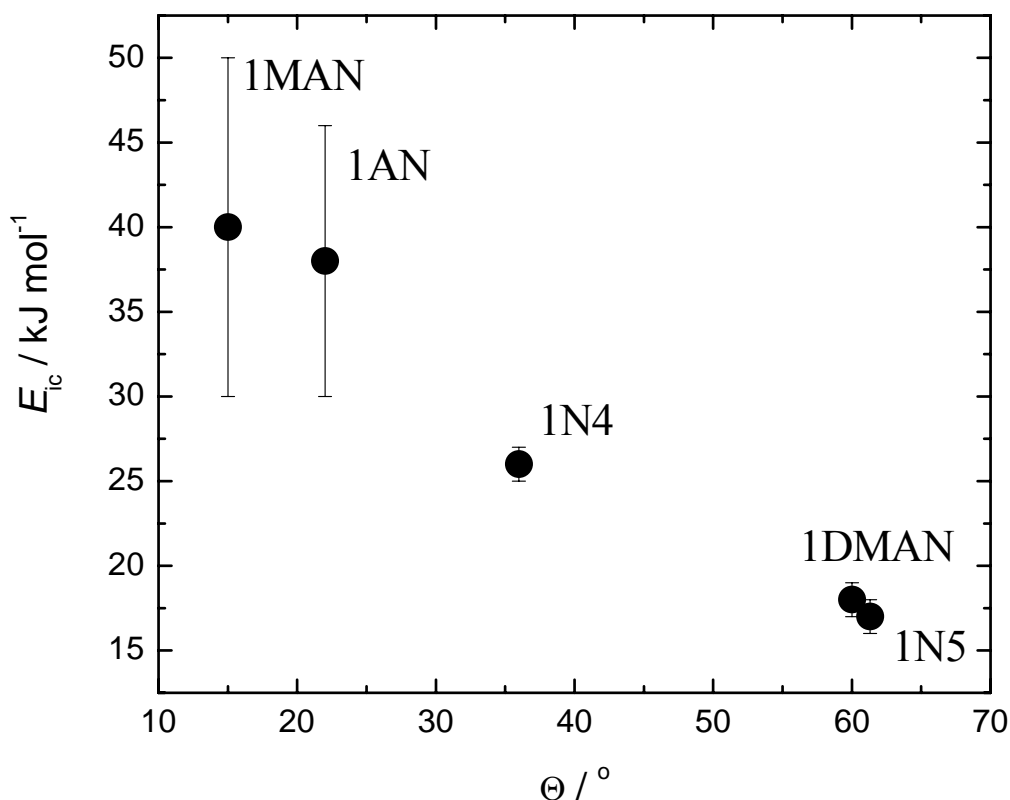
vegyület	τ	1E	Φ_f	Φ_{isc}	Φ_{ic}	k_f	k_{ic}	k_{isc}	A_{ic}	E_{ic}
	ns	cm ⁻¹				10 ⁷ s ⁻¹	10 ⁷ s ⁻¹	10 ⁷ s ⁻¹	10 ¹³ s ⁻¹	kJ mol ⁻¹
1N5	0,082	28130	0,007	0,003	0,96	8,5	1200	40	1,1	17±1
1N4	1,73	27980	0,14	0,13	0,73	8,4	40	8	1,5	26±1
1DMAN	0,120	28820	0,01	0,02	0,97	8,3	830	15	1,2	18±1
1MAN	7,80	28190	0,58	0,43 ^a	0,04 ^b	7,4	0,6	4	5,8	40±10
1AN	6,65	28960	0,44	0,46	0,09	6,6	1,4	7	6,4	38±8
14DMCN	0,005	27600	0,002	0,008	0,99	40	17200	160	0,9	10±0,4
14DMCI	0,055	27830	0,006	0,03	0,96	11	1700	55	0,9	15,5±0,4
14DMMe	0,414	28020	0,035	0,04	0,93	8,5	220	10	1,8	22,2±0,4
14DMMO	3,20	27600	0,22	0,50	0,28	6,9	12	16	11	34±1
14ANCN	0,58	28140	0,08	0,015	0,91	14	160	3	2,7	24,1±0,5
14ANCI	3,64	28060	0,30	0,58	0,12	8,2	1,8	16	3,0	34±0,6
14ANMe	9,87	28000	0,63	0,25	0,12	6,4	0,08	3	6,5	45±3

^a az élettartam adatok analíziséből 0,38. ^b az élettartam adatok analíziséből

Az 5.2. ábrán látható, hogy a gerjesztett állapot élettartamát döntően befolyásoló belső konverzió aktiválási energiája függ az alapállapotú molekulára számolható (HF-SCF, 6-31 G*) amin – naftalin síkok szögétől. A szingulett gerjesztett állapotban fellépő jelentős strukturális relaxáció azt is jelenti, hogy a gerjesztett állapot energiaminimumának megfelelő geometria kedvezőtlen az alapállapotú molekulának. Így az S₀ állapot potenciálfüggvénye közelebb kerül az S₁-éhez, amely alakja torzulhat, ha rezgési csatolásba lép egy magasabb szingulett nívóval.

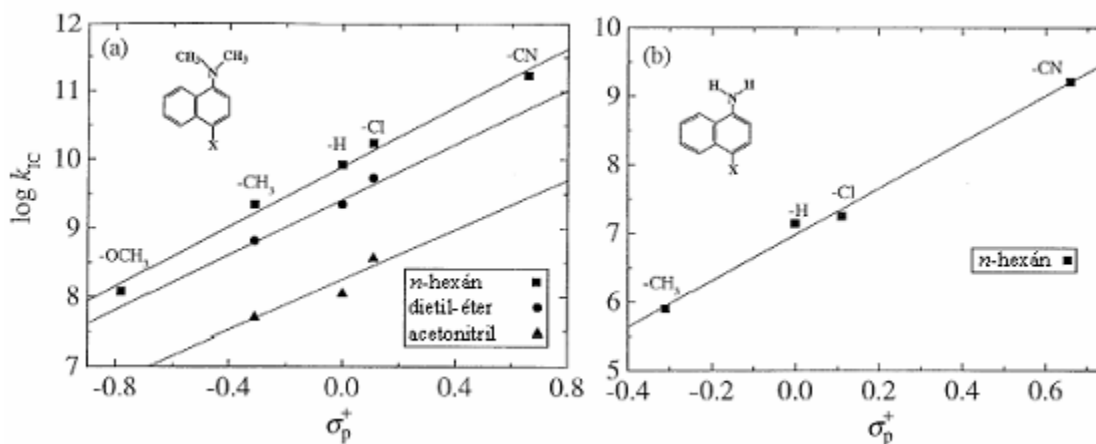
Amennyiben az apoláros hexán helyett a polárosabb dietil-éterben, vagy a kifejezetten poláros acetonitrilben végezzük a kísérleteket, az tapasztaljuk, hogy a megfelelő élettartamok, illetve fluoreszcencia hatásfokok nőnek, elsősorban a belső konverzió kárára. Az Arrhenius-paramétereket vizsgálva azt tapasztaljuk, hogy a belső konverzió aktiválási energiája a polaritás növekedésével szignifikánsan növekszik, és ez okozza a jelentősen eltérő viselkedést. Ez összhangban van az előzőekben leírtakkal, az S₁ állapot dipólusmomentuma számottevő, energiája a polaritással csökken. Várható, hogy az energiakülönbség a közeli szingulett állapotokhoz képest nő, így az esetleges rezgési csatolás hatása kisebbé válik. A közeg polaritásának növekedése a fentebb leírt, (a *N*-hez képest α -helyzetű szénatomon és a 8-as helyzetű proton közötti), Coulomb

kölcsönhatást is úgy befolyásolja, hogy hatására a belső konverzió várhatóan kevésbé hatékonyá válik.



5.2. ábra: A belső konverzió aktiválási energiájának függése az alapállapotú vegyületekre számolt amino-szubsztituens – naftalin szögétől (*n*-hexán, 25 °C).

A négyes helyzetű szubsztituens is jelentősen befolyásolja a belső konverzió hatékonyságát, mint ahogy azt a 5.3. ábrán is láthatjuk. NMR mérések azt mutatják, hogy a dimetiamino- (illetve amino-) csoport síkszöge nem változik számottevően a 4 helyzetű szubsztitúcióval. A legalacsonyabb szingulett állapot energiája sem mutat kapcsolatot a belső konverzió aktiválási energiájával. A korábban már említett közeli, kicsit nagyobb energiájú szingulett állapot azonban mind az elnyelési- mind a mágneses cirkuláris dikroizmus-színképek (MCD) alapján várhatólag közelebb kerül a legalacsonyabb szingulett állapot energiájához, ha a 4-metoxi-csoportot cianidra cseréljük. Az 5.3. ábrán jól látható, hogy a belső konverzió aktiválási energiája összefüggésbe hozható a szubsztituens elektronküldő hajlamát jellemző σ_p^+ értékkel, azaz ha jobb akceptor a szubsztituens (a dimetilamino-csoportra nagyobb parciális pozitív töltés jut), a belső konverzió gyorsabb lesz.



5.3. ábra: A belső konverzió sebességi állandójának logaritmusa a négyes helyzetű szubsztituenst jellemző Hammett paraméter függvényében, 25 °C-on.

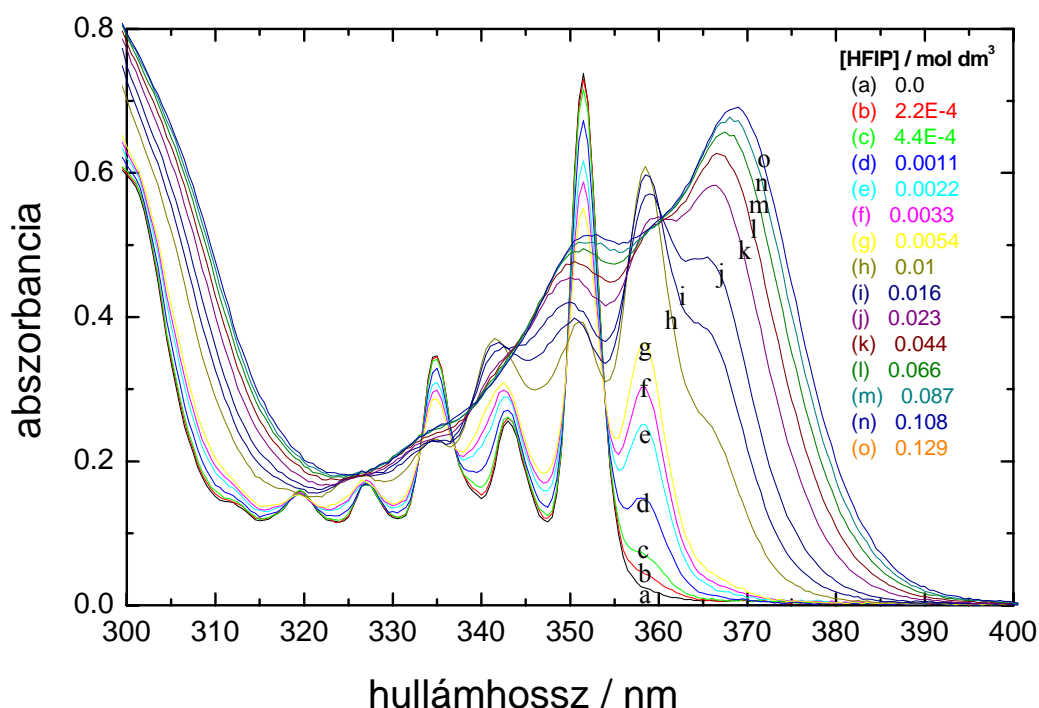
4. 6. Hidrogénhidás komplexképződés hatása a fotofizikai folyamatokra

A naftálimidekkel kapcsolatos fotofizikai kutatásaink során észleltük, hogy alkoholokban a gerjesztett állapotok karakterisztikusan eltérő viselkedést mutatnak, mint a hasonló polaritású, de aprotikus oldószerekben.²⁵ Ez a jelenség persze általánosságban ismert, és okát a kialakuló hidrogénhidás komplexek eltérő tulajdonságaival magyarázzák. Vizsgálataink korai szakaszaiban kerültük az alkoholos oldószerek használatát, hogy a több species jelenlétéből eredő komplikációkat elkerülhessük. A fotofizikai rendszerek tulajdonságainak alaposabb megismerése után azonban úgy döntöttünk, hogy oldószerhatás kutatásainkat kiterjesztjük annak vizsgálatára, hogy a hidrogénhid képződése hogyan hat a fotofizikára és ezen belül a kettős fluoreszcenciára. A kutatásokat nem tiszta alkoholos oldatok vizsgálatával kezdtük, hanem *n*-hexánban fluorozott alkoholok jelenlétében. Az ilyen rendszereknek több előnye is van: a komplexképződés mind a hexán apoláros jellege, mind az erősen komplexképző fluorozott alkoholok hatására nagyobb egyensúlyi állandókkal jár. Ennek következményeképpen a kiváltott spektroszkópiai hatás is erősebb, így jobban és pontosabban vizsgálható. Az első modellvegyületünk a N-(2,6-dimetilfenil)-2,3-naftálimid (DMPN) elnyelési és emissziós-színképe hexánban jól fejlett rezgési szerkezetet mutat, ami olymértékben előnyösnek bizonyult, hogy e tulajdonság nélkül valószínűleg nem lehetett volna megállapításainkat meggyőzően bizonyítani.

4.6.1. Az N-(2,6-dimetilfenil)-2,3-naftálimid – alkohol – *n*-hexán rendszer

A komplexképződés mechanizmusa és termodinamikája. A 6.1. ábrán a DMPN elnyelési színképét láthatjuk egyre növekvő hexafluorpropán-2-ol (HFIP) koncentráció mellett. Az alkohol koncentrációját, az egész kísérletsorozat során igyekeztünk alacsonyan tartani, hogy ne kelljen az oldószert oldószerelegyként kezelni, hanem végig azzal a feltevessel élhessünk, hogy hexánban dolgozunk. Így az alkohol – alkohol kölcsönhatás is elhanyagolható maradt. Az ábrán jól látható, hogy a komplexálódás mechanizmusa összetett, várhatólag kétlépéses. A DMPN 351,4 nm-nél található (a 0/0 rezgési átmenethez tartozó) elnyelési sávjának az intenzitása az alkohol hozzáadásának hatására csökken, közben új sáv jelenik meg 358,5 nm-nél. Utóbbit azonosíthatjuk az egyszer komplexált molekula 0/0 átmenetével. Jól látható, hogy a görbék 353,9 nm-nél

egy izobesztikus pontban keresztezik egymást. Nagyobb koncentrációknál egy újabb komplex keletkezik az egyszer komplexált molekulából. Ezt támasztja alá, hogy a 358,5 nm-es csúcs magassága alkohol hozzáadásának hatására egy ideig nő, majd csökkenésnek indul, miközben 368,8 nm-nél egy új, némileg szélesebb elnyelési sáv jelenik meg. Mivel Pauling⁶² szerint a hidrogénhíd képződése első közelítésben leírható elektrosztatikus kölcsönhatásként: a hidrogénatom parciális pozitív töltése kölcsönhatásba lép a reagáló molekula felületi negatív elektrosztatikus potenciáljával (értelemszerűen leginkább ott, ahol az a legnagyobb), joggal feltételezhetjük, hogy az első lépésben az alkohol komplexáló hidrogénje az egyik oxigénre köt be.



6.1. ábra: DMPN színekei *n*-hexánban különböző HFIP koncentrációk mellett.

A szingulett gerjesztett DMPN molekula $\pi\pi^*$ karakterű (az átmenet szimmetriamegengedett, azaz a molekula moláris abszorbanciája nagy, a gerjesztett molekula nem reagál alkoholokkal és a szingulett állapot energiája a polaritás növekedésével, csökken). Következésképpen a gerjesztés hatására az oxigénen lévő negatív töltéssűrűség jelentősen megnő, amit kvantumkémiai számítások is alátámasztanak. A második komplexálódási lépésben az újabb alkohol valószínűleg a másik oxigén atomhoz kötődik. A fentiekben leírtak alapján a rendszer tulajdonságait a 6.1. szkéma szerint értelmeztük:

6.1. szkéma



ahol N a DMPN egyszerűsített rövidítése. X a komplexképző adalékot, NX illetve NX₂ az egyszeresen illetve kétszeresen komplexált molekulákat, végül K₁ és K₂ a megfelelő egyensúlyi állandókat jelöli. Az N, NX és NX₂ egyensúlyi koncentrációit a következő egyenletekkel számolhatjuk ki, abban az esetben ha [N] sokkal kisebb, mint [X]:

$$[N] = [N]_0 - [NX] - [NX_2] \quad (6.3.)$$

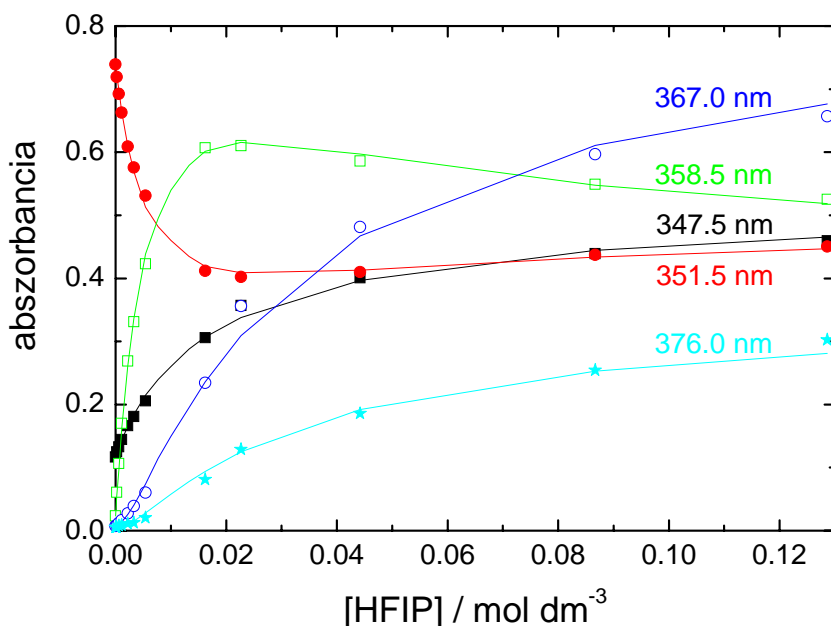
$$[NX] = \frac{K_1[N]_0[X]}{1 + K_1[X] + K_1K_2[X]^2} \quad (6.4.)$$

$$[NX_2] = \frac{K_1K_2[N]_0[X]^2}{1 + K_1[X] + K_1K_2[X]^2} \quad (6.5.)$$

A [N]₀ kezdeti koncentrációt könnyen származtatható az adalékot nem tartalmazó oldat színekéből a DMPN moláris abszorbanciájának (ϵ_N) ismeretében. Az alkoholt is tartalmazó minták abszorbanciáját (A) a 6.6. egyenlet adja meg:

$$A = \epsilon_N[N] + \epsilon_{NX}[NX] + \epsilon_{NX_2}[NX_2], \quad (6.6.)$$

ahol ϵ_{NX} és ϵ_{NX_2} az NX és az NX₂ komplexek adott hullámhosszhoz tartozó moláris elnyelési együtthatója.



6.2. ábra: DMPN minta abszorbanciájának változása a [HFIP] függvényében.

Az egyensúlyi állandókat (a megfelelő moláris elnyelési együtthatókkal együtt) öt jól megválasztott hullámhossznál nyert mérési eredmény egyidejű nemlineáris illesztésével határoztuk meg. Olyan hullámhosszakot választottunk, amelyeknél az abszorbancia változás egyrészt nagy, ugyanakkor törekedtünk arra is, hogy legyen olyan köztük, amely az egyszeresen komplexált és olyan is, amely a kétszeresen komplexált molekula képződésére jellemző. A 6.1. ábrán látható színeképek adatain alapuló illesztést a 6.2. ábrán mutatom be. Az illesztésből származó egyensúlyi állandók a 6.1. táblázatban szerepelnek.

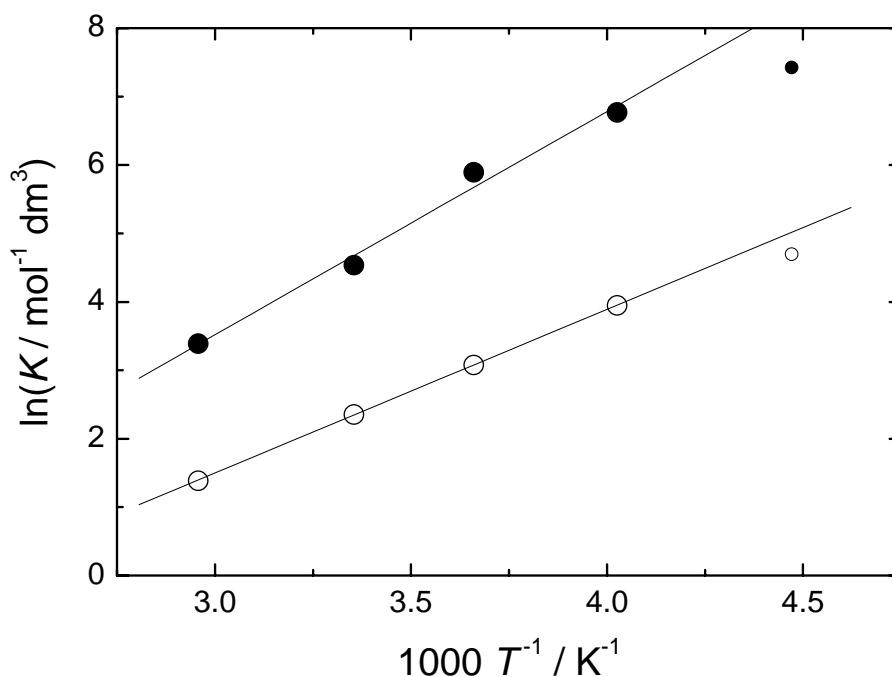
6.1. táblázat: A DMPN – HFIP – *n*-hexán és a DMPN – HFIP – széntetraklorid rendszerekben mérhető egyensúlyi állandók ($\text{mol}^{-1}\text{dm}^3$ egységekben).

oldószer:	<i>n</i> -hexán		széntetraklorid	
$K(\text{S}_0)$	$K_1 = 94 \pm 3$	$K_2 = 13 \pm 3$	$K_1 = 39 \pm 4$	$K_2 = 2,5 \pm 0,5$
$K(\text{S}_1)$	$K_9 = 1500$	$K_{11} = 200$	$K_9 = 340$	$K_{11} = 30$
$K(\text{T}_1)$	$K_{19} = 51 \pm 4$	$K_{20} = 9 \pm 2$		

Hasonló méréseket végeztünk a $-50 - +65$ °C tartományban, hogy le tudjuk írni az egyensúlyi állandók hőmérsékletfüggését. A mérési eredményeket a van't Hoff egyenlet szerint ábrázoltuk:

$$\ln K = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}, \quad (6.7.)$$

ahol ΔH° a komplexképződés entalpia-, míg a ΔS° a komplexképződés entrópiaváltozása. A 6.3. ábrán bemutatott mérésekből $\Delta H_1^\circ = -27,2 \pm 0,4 \text{ kJ mol}^{-1}$, ΔH_2° pedig $-19,7 \pm 0,4 \text{ kJ mol}^{-1}$.



6.3. ábra: A DMPN – HFIP – *n*-hexán rendszer egyensúlyi állandóinak hőmérsékletfüggése van't Hoff ábrázolásban („•” K_1 -et, míg „○” K_2 -t jelöli).

Hasonló méréseknél perfluor-(*terc*-butil-alkohol) (PFTB) hozzáadása $\Delta H_1^\circ = -28,5 \pm 2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ és $\Delta H_2^\circ = -21,8 \pm 2,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ értékeket eredményezett. Jól látható, hogy a legalacsonyabb hőmérsékleten mért K értékek az illesztett egyenesek alá esnek (ezek a pontok nem lettek figyelembe véve az illesztésnél). Ez az eltérés még karakterisztikusabb volt a PFTB esetében ahol a reakció egyébként exothermebb. Az elhajlás arra utal, hogy

alacsonyabb hőmérsékleteken a reakció mechanizmust vált, például a komplexképződési lépés diffúziókontrollálttá válik.⁶³ Ahogy ez várható is a második lépés exotermicitása kisebb, mivel az első komplexálódási lépés csökkenti a negatív töltéssűrűséget a másik oxigénatomon. Az itt kapott entalpiaváltozások a szakirodalomban található rokon rendszereken^{64,65,66} mért adatokkal megfelelően egyeznek. A reakció entrópiákra a következő értékek adódtak: $\Delta S_1^\circ = -52 \pm 8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ és $\Delta S_2^\circ = -47 \pm 4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ a DMPH – HFIP – *n*-hexán, valamint $\Delta S_1^\circ = -52 \pm 9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ és $\Delta S_2^\circ = -47 \pm 9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ a DMPH – PFTB – *n*-hexán rendszerben. Ezek az értékek is jó egyezést mutattak az irodalomban található rokon rendszereken mért adatokkal.^{64,65,66}

A komplexált molekulák elnyelési és fluoreszcencia-színképe.

Az egyensúlyi állandók ismeretében könnyen számítható az adott alkohol koncentrációkhoz tartozó „komponensek” aránya. Ezeket felhasználva egy iteratív eljárással az alkoholmentes, egy kicsiny alkoholtartalmú minta (ahol **NX** a domináns komplex), és egy nagyobb alkohol koncentrációjú minta (ahol **NX₂** részaránya számottevő) elnyelési színekéből a komplexált molekulák színképe előállítható. Az egyes komplexekhez tartozó fluoreszcencia-színképek származtatása kicsit nehezebb: de a molekula előnyös tulajdonságai miatt ez is megoldható. A jelentős batokrómikus eltolódás lehetővé teszi, hogy a kevésbé komplexált, illetve a komplexálatlan molekula hozzájárulását levonhassuk a megfelelő minta színekéből, és mivel a színek erősen strukturáltak, ez könnyen megoldható. Megbízhatóbbá tette az eljárást, hogy a korrekció kicsi volt, mert szokatlan módon a komplexálódással a molekula fluoreszcencia kvantumhatásfoka jelentősen megnőtt (6.2. táblázat). A korrekció helyességét az egyensúlyi állandókból számítható arányok alapján ellenőrizni tudtuk, illetve ezek felhasználásával a fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezőket becsülhettük.

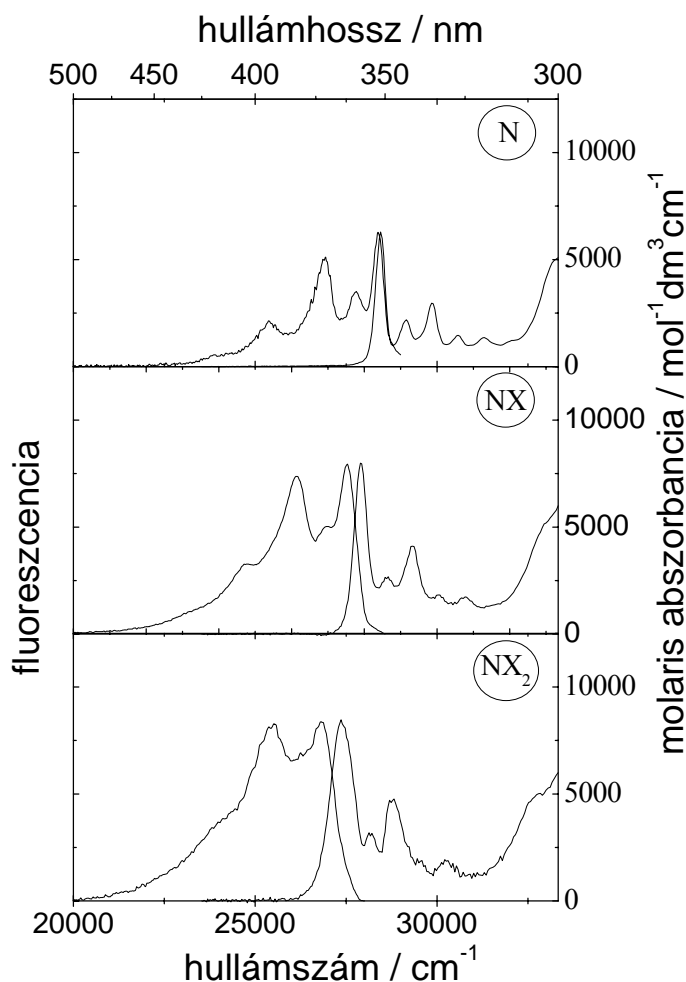
6.2. táblázat: DMPN – HFIP – *n*-hexán rendszer fotofizikai paraméterei 25 °C-on.

	N	NX	NX ₂
$^1E / \text{kJ mol}^{-1}$	340	332	324
$\epsilon(0-0) / \text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$	6250	7990	8450
Φ_f	0,016±0,002	0,18±0,03	0,45 ±0,06
Φ_{isc}	0,42±0,03	0,53±0,04	0,47±0,05
Φ_{ic}	0,56±0,05	0,29±0,07	0,08±0,11
τ / ns	0,46±0,02	1,9±0,2	4,7±0,2
$k_f \times 10^{-8} / \text{s}^{-1}$	0,35	0,95	1,0
$k_{isc} \times 10^{-8} / \text{s}^{-1}$	9,1	2,8	1,0
$k_{ic} \times 10^{-8} / \text{s}^{-1}$	12,2	1,5	0,2

A kvantumhatásfokok és az élettartamok meghatározásánál az alkohol koncentrációt és a besugárzási hullámhosszat úgy választottuk meg, hogy lehetőleg csak a kívánt species gerjesztődjön. Az így kapott színeképeket mutatom be a 6.4. ábrán. Jól látható, hogy a 6.2. táblázatban is megtalálható szingulettenergiák a megfelelő, közel tükörszimmetrikus, elnyelési és emissziós színeképek kereszteződési pontjainak helyzetéből könnyen származtathatóak.

Hasonló méréseket végeztünk különböző alkoholok felhasználásával, annak megállapítására, hogy hogyan befolyásolja a spektroszkópiai és fotofizikai sajátosságokat a

képződő hidrogénkötés erőssége. Az alkoholokat úgy választottuk meg, hogy a komplexképződés hatékonyságát jellemző Abraham-féle hidrogénhidas-savassági paraméter (α_2^H az alkohol hidrogénhid-képző hajlamának kvantitatív mértéke), minél szélesebb tartományt fogjon át. A bemutatott eljárás szerint kapott adatokat a 6.3. táblázatban adom meg.



6.4. ábra: A DMPN – HFIP – *n*-hexán rendszerben mérhető komplexátlatlan, egyszeresen komplexált és kétszeresen komplexált naftálimid színeképei.

A 6.3. táblázatból jól látható, hogy mindkét komplexálódási lépésnél az egyensúlyi állandó értéke monoton változik az α_2^H paraméter értékével, és K_2 rendre egy 5-10-es faktossal kisebb mint a megfelelő K_1 . (A K_2 meghatározásának hibája szükségszerűen nagyobb mint K_1 -é, mivel a származtatási tartományban a rendszer összetettebb és a zavaró hatások is nagyobbak.) Az elnyelési színekép 0/0 rezgési átmenetéhez tartozó maximumai, éppúgy mint a Stokes-eltolódások, a dekonvoluált 0/0 átmenetek maximumaiból lettek származtatva. Hasonlóan az egyensúlyi állandónál látott tendenciához, a szingulettenergia és a Stokes-eltolódás is monoton változik az alkohol hidrogénhidas-savasságával. Az effektus elég kicsi (a második komplexálódási lépés

esetében már nem is mérhető), de várakozásunknak megfelelő irányba mutat. Erősebben komplexálódó alkohol esetében a hidrogénkötés környezetében jelentősebb szerkezeti relaxációra számíthatunk, amely szükségszerűen eredményezi a valamivel nagyobb Stokes-eltolódást.

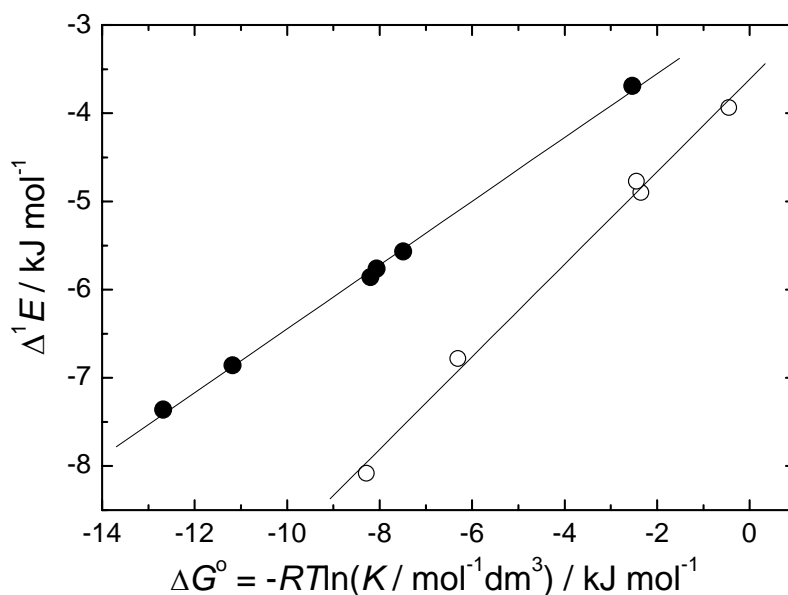
6.3. táblázat: A DMPN – alkohol – *n*-hexán rendszerben szobahőmérsékleten meghatározott egyensúlyi állandók és színekép-paraméterek.

alkohol	α_2^H	N \leftrightarrow NX			NX \leftrightarrow NX ₂		
		K_1 mol ⁻¹ dm ³	(0/0) absz. max. / cm ⁻¹	$\Delta\nu(0/0)^a$ cm ⁻¹	K_2 mol ⁻¹ dm ³	(0/0) absz. max. / cm ⁻¹	$\Delta\nu(0/0)^a$ cm ⁻¹
nincs			28459	85			
MET	0,43 ^b	2,8	28163	110	1,2	27860	350
TFE	0,57 ^b	21	28016	129	2,7	27778	400
PFP	0,64 ^c	26,5	28003	136	2,6	27600	400
HFIP	0,77 ^b	94	27995	137	13	27912	320
PFTB	0,88 ^d	173	27912	145	29	27273	300

^a Stokes-eltolódás, ^b 23b referencia, ^c ez a munka, ^d becsülve a 65. hivatkozásból

Az alap és a szingulett gerjesztett állapotú molekula hidrogénhíd-bázicitása.

Ha a komplexálódás hatására fellépő szingulettenergia-változást (Δ^1E) ábrázoljuk a reakció szabadentalpia-változásának ($\Delta G^0 = -RT \ln K$) függvényében egyenest kapunk.



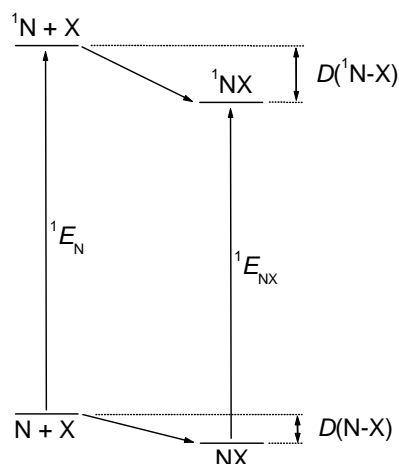
6.5. ábra: A DMPN – HFIP – *n*-hexán rendszerben mérhető szingulettenergia-változás a szabadentalpia-változás függvényében.

A lineáris összefüggés megértéséhez célszerű tovább vizsgálni a rendszer termodinamikáját. Az alábbiakban követett eljárás hasonlít ahhoz a megközelítéshez, amit heterolitikus disszociációra javasolt Förster.^{67,68} Az alap- és a gerjesztett állapotra felrajzolva a komplexálódás energia-diagramját egy ciklust kapunk (6.2. szkéma).

Értelmezéséhez felhasználhatjuk a jól ismert 6.8. termodinamikai egyenletet, amely összefüggést teremt a 6.1. reakció egyensúlyi állandója és szabadentalpia-változása között.

$$-RT \ln K_1 = \Delta G_1^0 = \Delta H_1^0 - T\Delta S_1^0. \quad (6.8.)$$

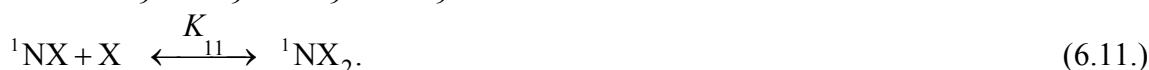
6.2. szkéma



A szingulett gerjesztett állapotban létrejövő egyensúlyhoz tartozó szabadentalpia-változást a 6.10. egyenlet írja le.



$$-RT \ln K_9 = \Delta G_9^0 = \Delta H_9^0 - T\Delta S_9^0. \quad (6.10.)$$



Kivonva a 6.10. egyenletből a 6.8-at a 6.12. egyenlet kapjuk:

$$-RT(\ln K_9 - \ln K_1) = \Delta G_9^0 - \Delta G_1^0 = \Delta H_9^0 - \Delta H_1^0 - T(\Delta S_9^0 - \Delta S_1^0) \quad (6.12.)$$

Szobahőmérsékleten, széntetrakloridban végzet mérések alapján Abraham⁶⁹ empirikus összefüggést talált a komplexálódási folyamat egyensúlyi állandójának logaritmusa és a reakcióban résztvevő molekulák karaktere között:

$$\log K = 7,354\alpha_2^H\beta_2^H - 1,094 \quad (6.13.)$$

A molekulákra jellemző paramétereket hidrogénhíd-savasságnak (α_2^H), illetve hidrogénhíd-bázicitásnak (β_2^H) nevezte el. Az azóta általánosan elfogadott és széles

körben használt skálák létrehozása után az α_2^H és β_2^H paraméterek fizikai tartalmának értelmezésére és az értékek becslésére kiterjedt elméleti kutatások folytak.⁷⁰ Például megmutatták,⁷¹ hogy az α_2^H kapcsolatba hozható a hidrogénhíd-akceptor molekula felületére kiszámolható negatív elektrosztatikus potenciál értékekkel. Áttérve a természetes logaritmust használó formalizmusra, a 6.13. egyenlet analógiájára felírható, hogy:

$$\ln K_1 = C_2 \alpha_2^H \beta_2^H(N) - C_1 \quad (6.14.)$$

$$\ln K_9 = C_2 \alpha_2^H \beta_2^H(^1N) - C_1, \quad (6.15.)$$

ahol $C_2 = 2,303 \times 7.354 = 16,933$ és $C_1 = 2,303 \times 1,094 = 2,519$. Behelyettesítve a 6.14. és a 6.15. egyenleteket a 6.12. egyenletbe azt kapjuk, hogy:

$$\Delta H_9^0 - \Delta H_1^0 = RT \frac{\beta_2^H(N) - \beta_2^H(^1N)}{\beta_2^H(N)} (\ln K_1 + C_1) + T(\Delta S_9^0 - \Delta S_1^0). \quad (6.16.)$$

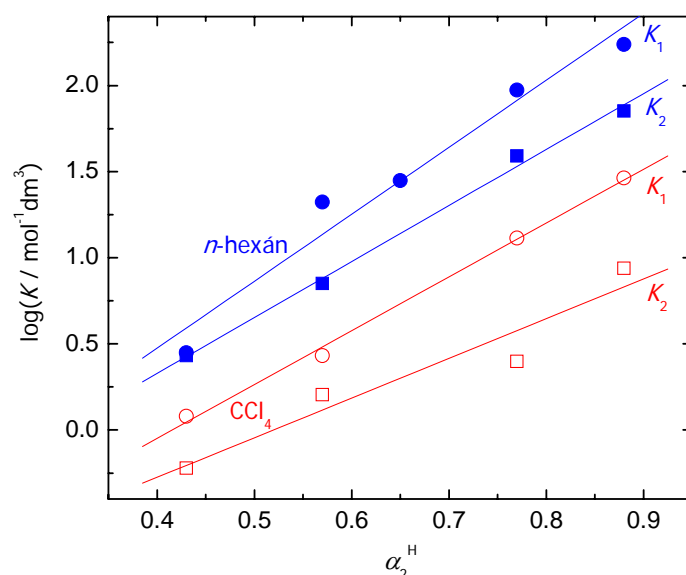
A 6.2. skémában bemutatott ciklust megvizsgálva, jól látszik, hogy a $\Delta H_9^0 - \Delta H_1^0$ {ami azonos a $D(N-X) - D(^1N-X)$ különbséggel} helyettesíthető a szingulettenergiák $\Delta^1E = ^1E_{NX} - ^1E_N$ különbségével. Amint azt korábban is láttuk, a hidrogénhíd-képződési folyamatok entrópiaváltozása alig függ a reakciótól, így joggal feltételezhetjük, hogy a 1-es és a 9-es reakcióban (ahol az alkohol ugyanaz, csak az akceptor gerjesztettsége változik), a $(\Delta S_9^0 - \Delta S_1^0)$, és így a $T(\Delta S_9^0 - \Delta S_1^0)$ érték is elhanyagolható. Az egyszerűsítés után a 6.16. egyenlet a következő alakot veszi fel:

$$^1E_{NX} - ^1E_N = \frac{\beta_2^H(^1N) - \beta_2^H(N)}{\beta_2^H(N)} \Delta G_1^0 - RT \frac{\beta_2^H(^1N) - \beta_2^H(N)}{\beta_2^H(N)} C_1. \quad (6.17a.)$$

Analóg módon a második komplexálódási lépésre felírható, hogy:

$$^1E_{NX_2} - ^1E_{NX} = \frac{\beta_2^H(^1NX) - \beta_2^H(NX)}{\beta_2^H(NX)} \Delta G_2^0 - RT \frac{\beta_2^H(^1NX) - \beta_2^H(NX)}{\beta_2^H(NX)} C_1. \quad (6.17b.)$$

A 17. egyenlet egyrészt igazolja hogy a 6.5. ábrán látható ábrázolásban tényleg egyenest kell kapnunk, másrészt értelmezi az egyenes paramétereit: az irántangens a gerjesztett molekula hidrogénhíd-bázicitásának a relatív növekedését adja meg. A 6.12. és azzal analóg egyenletek alapján, a 6.2. skémában bemutatott ciklust feltételezve, és elhanyagolva a $T(\Delta S_9^0 - \Delta S_1^0)$ tagot, a gerjesztett állapotban lejátszódó komplexálódás - egyébként nehezen meghatározható - egyensúlyi állandói (K_9 , K_{11}) a Δ^1E értékek felhasználásával egyszerűen becsülhetők. Ilyen becsült értékeket mutatok be a 6.1. táblázatban.



6.6. ábra: A DMPN komplexálódási egyensúlyi állandói különböző alkoholokkal *n*-hexánban és széntetrakloridban.

Amint már jeleztük az irodalmi α_2^H és β_2^H paraméterek meghatározása széntetrakloridban történt, és természetesen a DMPN-re senki sem mért eddig β_2^H adatot. Hogy tovább tudjunk lépni, a korábbiakban leírtakhoz hasonló vizsgálatokat végeztünk hexán oldószeren kívül CCl_4 -ban is, és meghatároztuk a megfelelő K_1 és K_2 értékeket. Azokat az alkoholokat használtuk, amelyekre a 69b irodalomban α_2^H -kat találtam (MET, TFE, DFH, HFIP), illetve a PFTB-t amire, $\alpha_2^H = 0.88$ értéket lehetett származtatni a 65-ös irodalom adataiból. A 6.13. egyenlet alapján a DMPN-re $\beta_2^H(\text{N}) = 0,47 \pm 0,02$ és $\beta_2^H(\text{NX}) = 0,29 \pm 0,02$ becsülhető. Ahogy ez várható is, a komplex hidrogénhíd-bázicitása kisebb.

A 6.6. ábrán a hexánban és széntetrakloridban mért stabilitási állandók logaritmusát ábrázoltam az alkoholok α_2^H paraméterének a függvényében. (Az α_2^H és β_2^H paraméterek feltételezhetően apoláros, aprotikus oldószerekben nem függenek jelentősen az oldószer minőségétől.) Széntetrakloridban a tengelymetszet $-0,98 \pm 0,11$ illetve $-1,20 \pm 0,06$ az első és a második komplexálódási lépés pontjaiból származtatva, ami elfogadható egyezést mutat Abraham^{69b} $-1,094$ -es értékével. Az iránytangensből $\beta_2^H(\text{N}) = 0,46$ és $\beta_2^H(\text{NX}) = 0,30$ értékeket kapunk, ha az irodalmi $C_2 = 7,354$ -et használjuk (lásd a 6.13. egyenletet). A hexános mérésekből a tengelymetszetre $C_1 = 1,08 \pm 0,3$ (első komplexálódási lépés) és $1,3 \pm 0,2$ (második komplexálódási lépés) értékek adódnak, amelyek egyezése a várt $-1,094$ -es értékkel megnyugtató. A széntetrakloridban meghatározott $\beta_2^H(\text{N}) = 0.47$ értéket felhasználva, az iránytangensekből a 6.14. és 6.15. egyenletek C_2 paraméterére 14%-al nagyobb érték adódik, mint az irányadó széntetrakloridos^{69b} irodalmi adat. Ez az eltérés nagyon jól egyezik azzal a 13%-os növekedéssel, amit a piridin-*N*-oxid – alkohol – ciklohexán illetve piridin-*N*-oxid – alkohol – széntetraklorid rendszerekben tapasztaltak.^{69c}

6.4. táblázat: A 6.17. egyenlet paramétereit és a származtatott hidrogénhíd-bázicitási értékek

oldószer	széntetraklorid	<i>n</i> -hexán
$\beta_2^H(N)$	0,47±0,02	(0,47) ^a
$\beta_2^H(NX)$	0,29±0,02	(0,29) ^a
iránytangens (17a) tengelymetszet (17a) $\beta_2^H(^1N)$	0,40±0,16 -0,9±0,3 0,64±0,08	0,362±0,007 -0,67±0,02 0,64±0,03
iránytangens (17b) tengelymetszett (17b) $\beta_2^H(^1NX)$	0,55±0,35 -0,76±0,27 0,46±0,12	0,52±0,02 -0,86±0,03 0,45±0,03

^a feltételezve, hogy megegyezik a széntetrakloridban meghatározott értékkel

Az N és NX β_2^H -jának ismerete lehetővé teszi, hogy a 6.5. ábrán bemutatottakhoz hasonló mérések alapján megbecsülhessük a szingulett gerjesztett állapotok hidrogénhíd-bázicitási adatait. A 17a és a 17b egyenletek alapján a $[\beta_2^H(^1N) - \beta_2^H(N)] / \beta_2^H(N)$ és $[\beta_2^H(^1NX) - \beta_2^H(NX)] / \beta_2^H(NX)$ arányok az illesztésekből könnyen adódnak. A 6.4. táblázatban a $\beta_2^H(^1N)$ és a $\beta_2^H(^1NX)$ adatok mellett a származtatáshoz használt értékeket is megadom. Megnyugtató, hogy a két különböző oldószerben kapott adatok jó egyezést mutatnak, és a szingulett gerjesztett állapotok bázicitása jóval nagyobb, mint a megfelelő alapállapotú érték.

A komplexált molekulák tripllett gerjesztett állapotának fotofizikai sajátosságai.

A komplexálódás hatására fellépő változások további felderítéséhez szükségessé vált a tripllett gerjesztett DMPN és komplexált formáinak alaposabb megismerése. A DMPN tripllettképződési kvantumhatásfokának (6.2. táblázat) mérése rutin feladat, ezzel ellentétben a komplexált formák paramétereinek meghatározása már több odafigyelést igényel. Az energiatranszfer módszerrel természetesen a komplexálatlan és komplexált tripllett molekulák képződési hatásfokának az összegét mérjük.

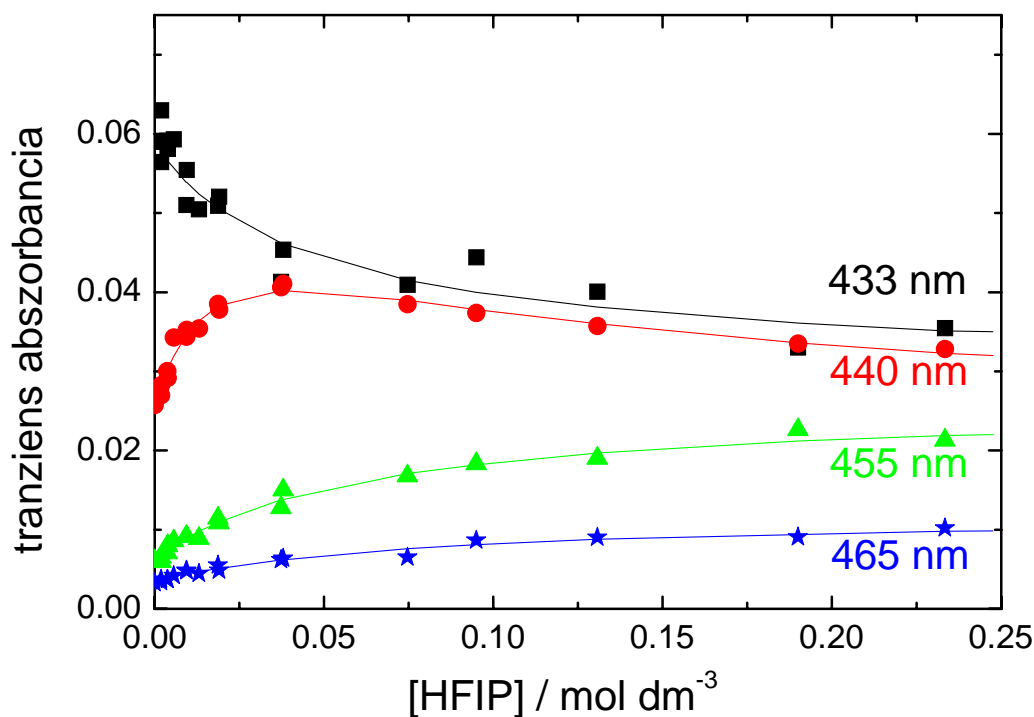
$${}^3\Phi_{\text{overall}} = \rho_N {}^3\Phi_N + \rho_{NX} {}^3\Phi_{NX} + \rho_{NX_2} {}^3\Phi_{NX_2} \quad (6.18.)$$

A 6.18. egyenletben a ρ_i paraméter az elnyelt fény azon hányadát jelenti, amelyet az adott species abszorbeál. Kiszámítása az adott alkohol koncentráció, a megfelelő egyensúlyi állandók és az elnyelési színeképek ismeretében könnyen megoldható. (A komplexált molekulák tripllettképződésének kvantumhasznosítási tényezőjét több különböző HFIP koncentrációjú mintában mért tripllett perilén jel, és egy referencia mintából származó tranziens-abszorbancia összehasonlításából számoltuk egy iteratív eljárás segítségével.⁷²⁾ Mint a 6.2. táblázatban is látható, a komplexálódással nem változik jelentősen a tripllett kvantumhasznosítási tényező értéke.

Mivel a tripllett speciesek élettartama hosszú a komplexálódási egyensúly beálltnak tekinthető. A jól megválasztott hullámhosszon mért tripllett - tripllett fényelnyelési jelek (ΔA) függése az alkohol koncentrációjától - analóg módon az alapállapotú elnyelési mérésekhez - a tripllett speciesek között lejátszódó reakciók egyensúlyi állandóit eredményezi.

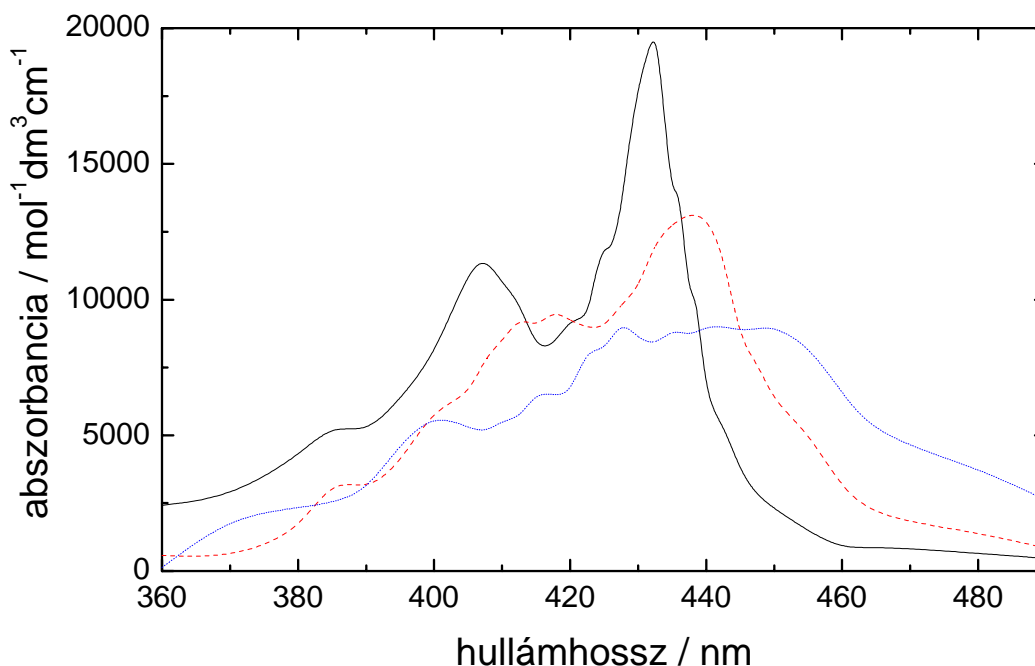


A 6.7. ábrán bemutatott mérésekből származtatott K_{19} és K_{20} paramétereket a 6.1. táblázatban adtam meg. (Természetesen ezen adatok bizonytalansága nagyobb, mint az alapállapotú mérések esetében megfigyelhető értékeké.) Ellentétben a szingulett gerjesztett állapothoz tartozó adatokkal, a triplett állapot esetében az egyensúlyi állandók szignifikánsan kisebbek, mint az alapállapotban mérhető értékek. Ez a megfigyelés összhangban van az AM-1 számításokkal: a legkisebb energiájú szingulett állapot kialakításában olyan pályák vesznek részt, ahol az elektronátlépéssel az oxigén atomokon nő az elektronsűrűség, a legalacsonyabb triplett állapot esetében viszont az effektus fordított irányú.



6.7. ábra: A triplett állapotú DMPN fényelnyelésének függése HFIP koncentrációjától különböző hullámhosszakon. Oldószer *n*-hexán.

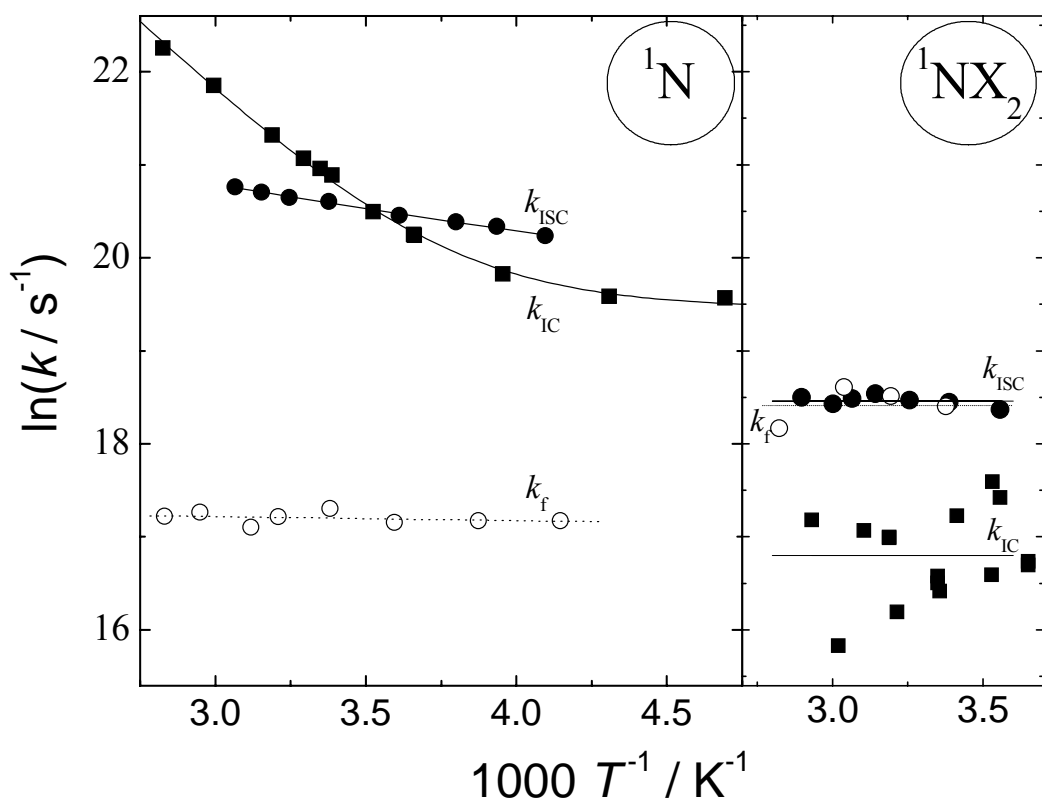
Hasonlóan az UV-fotometriás mérésekhez, három különböző (nulla, kicsi és viszonylag nagy) koncentrációjú HFIP-t tartalmazó minta segítségével mért transziens-elnyelési színeképek és a már korábban meghatározott K_{19} és K_{20} paraméterek segítségével a komplexált triplett molekulák abszorpciós színeképe meghatározható (6.8. ábra). A komplexálódás batokrónikus eltolódás okoz, és a komplexek színeképének rezgési szerkezete elmosódottabb. A komplexálódással az átmenet oszcillátorereje alig változik, mivel a triplett állapot jellege nem változik számottevően a hidrogénhíd kiépülésével.



6.8. ábra: A komplexálatlan (—), a HFIP-vel egyszeresen komplexált (---) és a kétszeresen komplexált (.....) triplett állapotú DMPN elnyelési színeke *n*-hexánban.

A komplexálódás hatása a szingulett gerjesztett állapot fotofizikájára

Kíváncsiak voltunk arra, hogy mi lehet annak a jelenségnek, hogy alkohol hozzáadásával jelentősen növekedett a minták fluoreszcenciás hozama. A fluoreszcencia (Φ_F) és a triplettképződés kvantumhasznosítái tényezőjének (Φ_{ISC}) mérése mellett fluoreszcencia-lecsengési méréseket is végeztünk a 230-340 K hőmérséklettartományban. Adalék nélkül a fluoreszcencia-lecsengés a teljes hőmérséklettartományban egy-exponenciális jelleget mutatott. A lecsengési időállandóból és a megfelelő kvantumhasznosítási tényezőkből ($\Phi_{IC} = 1 - \Phi_F - \Phi_{ISC}$) az adott hőmérsékletre tartozó sebességi állandók könnyen számíthatóak ($k_i = \Phi_i/\tau$). A dominánsan egyszer komplexált molekulákat tartalmazó minták estében a fluoreszcencia-lecsengés többnyire két-exponenciális karakterű volt, mivel a 1NX jobb hidrogénhíd-akceptor, mint az NX , következésképpen a 6.11. reakció hatása jelentősen befolyásolja a fluoreszcencia-intenzitás időfüggését. Az ilyen a mérésekből kapott eredményeket csak kvalitatíven adom meg. Szerencsésebb a helyzet a 1NX_2 adataival. Ha a döntően csak ezt a komplexet tartalmazó mintát olyan hullámhosszon gerjesztjük ahol csak az NX_2 nyeli el a fényt, akkor csak az 1NX_2 keletkezik, és annak „továbbalakulása” természetesen nem okoz további komplikációt.



6.9. ábra: A szingulett DMPN-nek és a HFIP-vel kétszeresen komplexált formájának fotofizika reakciósebességi állandói Arrhenius-ábrázolásban. (Oldószer *n*-hexán.)

A szingulett DMPN fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezője épp úgy, mint a szingulett gerjesztett állapot élettartama, jelentősen függ a hőmérséklettől, de a hányadosuként előálló radiatív élettartam gyakorlatilag hőmérsékletfüggetlen (6.9. ábra). Az $^1\text{NX}_2$ estében sokkal hosszabb a szingulett állapot élettartama és fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezője is nagyobb, mint amit a DMPN esetében lehet megfigyelni. Egyik paraméter sem függ számottevően a hőmérséklettől. A k_{f} értéke mintegy hármas faktossal nagyobb, mint a komplexálatlan molekulákra mért adat, (kb. 25%-al nagyobb, mint ami az egyszer komplexált molekulára származtatható érték). Ez kvalitatíven összhangban van azzal, amit az elnyelési színeképek mérésekor tapasztaltunk: a komplexálódás hatására az S_1 átmenethez tartozó oszcillátorerő megnő.

A ^1N esetében a spinváltó folyamat sebessége nagy (szobahőmérsékleten $k_{\text{ISC}} \cong 8,7 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$), és a reakció aktiválási energiája kicsi ($A = (4,7 \pm 0,3) \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ és $E_a = 4,1 \pm 0,1 \text{ kJ mol}^{-1}$). Az adatok arra utalnak, hogy a tripllett gerjesztett állapotú molekulák képződéséért egy magasabb tripllett állapotra $^n\text{T} \leftarrow ^1\text{S}$ vezető közel termoneutrális ISC folyamat a felelős. A jelenség analóg a 4.1.1. fejezetben ismertetett eredményekkel. Ezzel ellentétben az $^1\text{NX}_2$ spinváltó reakciójának sebessége kisebb értékű ($k_{\text{ISC}} = 10^8 \text{ s}^{-1}$), és gyakorlatilag hőmérsékletfüggetlen. Az eltérés oka minden bizonnyal az, hogy a szingulettenergia jelentős csökkenése ($15,7 \text{ kJ mol}^{-1}$) mellett a várhatóan $n\pi^*$ jellegű ^nT állapot energiája nő (közismert, hogy alkoholok hatására az $n\pi^*$ elnyelések kék irányú

eltolódást mutatnak⁷³). Az ^1NX -ből kiinduló spinváltó reakció sebessége alacsonyabb hőmérsékleteken az $^1\text{NX}_2$ estében mérhetőhöz hasonlít, míg magasabb hőmérsékleteken a reakciósebesség fokozatos növekedése tapasztalható. Ez azt jelzi, hogy a egyszerűen komplexált molekula esetében mind a $^1\text{T} \leftarrow ^1\text{S}$, mind a $^n\text{T} \leftarrow ^1\text{S}$ csatorna hozzájárul a triplett állapot képződéséhez.

A $^1\text{DMPN}$ fotofizikájának egy jellegzetes vonása, hogy a legalacsonyabb szingulett gerjesztett állapotból kiinduló belső konverzió sebessége számottevő (lásd a 4.1.3. fejezetet). A 6.9. ábrán látható, hogy alacsonyabb hőmérsékleteken egy hőmérsékletfüggetlen komponens a meghatározó ($k_0 = (2,8 \pm 0,2) \times 10^8 \text{ s}^{-1}$), míg magasabb hőmérsékleteken egy nagy preexponenciális tényezővel és jelentős aktiválási energiával jellemezhető reakció hatása a domináns ($A = (2,8 \pm 0,9) \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ és $E_a = 26 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$). A naftálimidekben lejátszódó belső konverzió kialakulásában meghatározó szerepe van az S_2 ($^1\text{B}_1$) gerjesztett állapotnak, ezen belül az S_2 és az S_1 állapotok energiakülönbségének (4.1.3. fejezet). A $^1\text{B}_1$ állapot energiája gyorsabban csökken a planáris szerkezet kialakulásakor, mint az S_1 ($^1\text{A}_2$)-é, ami a kettős fluoreszcencia kialakulásának egyik oka az ilyen rendszereknél. Esetünkben a DMPN *orto*-helyzetű metil-csoportjainak jelenléte nem teszi ezt lehetővé. A gerjesztett állapot energiaminimumához tartozó konformációnál a $^1\text{B}_1$ energiája nagyobb marad, mint az $^1\text{A}_2$ -é; ez fejeződik ki az egyébként igen nagy preexponenciális tényezővel rendelkező belső konverziós reakció jelentős aktiválási energiájában. Úgy tűnik az S_2 állapot energiája kevésbé csökken a komplexálódással mint az S_1 -é, mert az $^1\text{NX}_2$ esetében a belső konverzió hatása kicsi, és nem függ a hőmérséklettől. Ha a belső konverzió aktiválási energiája jelentősen megnő a már korábban is nagy értékhez képest, akkor a termikusan aktivált folyamat hatása a vizsgálható hőmérséklettartományban elhanyagolhatóvá válik. Az aktiválási energia növekedéséhez az is hozzájárulhat, hogy a komplexáló alkoholok jelenléte az oxigén atomok környezetében gátolhatja a (2,6-dimetilfenil)-csoport planáris irányba történő elfordulását.

4.6.2. A komplexálódás hatása a kettős fluoreszkáló molekulák fluoreszcencia-színképeire.

Miután megismertük az LE állapot fluoreszcenciáját modellező DMPN hidrogénhidas komplexeinek fotofizikai tulajdonságait lehetőség nyílt arra, hogy megvizsgáljuk hogyan hat a komplexképződés az ICT állapotból is fluoreszkáló naftálimidek színképeire. A vizsgálatokat a komplexálatlan formában részletesen vizsgált, kettős fluoreszcenciát mutató mFF23NI és a kizárólag ICT emisszióval jellemezhető pMOF23NI modellvegyületeken végeztük.⁷⁴ A komplexáló alkohol a HFIP volt. A kapott eredmények félkvatitativak, mivel a rendszerekben olyan sok species van, hogy a probléma egzakt kezelése nem megoldható. Az alapállapotú molekulák egyensúlyi állandóinak, valamint a komplexált formák elnyelési, és fluoreszcencia-színképeinek a meghatározása teljesen analóg módon történt az előzőekben a DMPN vizsgálatait kapcsán leírtakkal (6.5. táblázat). Mindkét vegyület komplexképződési egyensúlyi állandói szignifikánsan kisebbek azoknál az értékeknél, mint amelyeket a DMPN mutatott. A mFF23NI és a pMOF23NI esetében az imid – fenil szög³³ jóval kisebb, mint ami a DMPN-re becsülhető; a kiterjedtebb konjugáció csökkenti az oxigénen lévő negatív töltést, miközben az oxigén-atom körüli tér zsúfoltsága nő. Mindkét hatás egyaránt az egyensúlyi állandó csökkenésének irányába hat.

6.5. táblázat: Kettős fluoreszcenciát mutató naftálimidek HFIP-nal történő hidrogénhidas komplexálódásának és színeképeinek néhány fizikai-kémiai jellemzője *n*-hexánban.

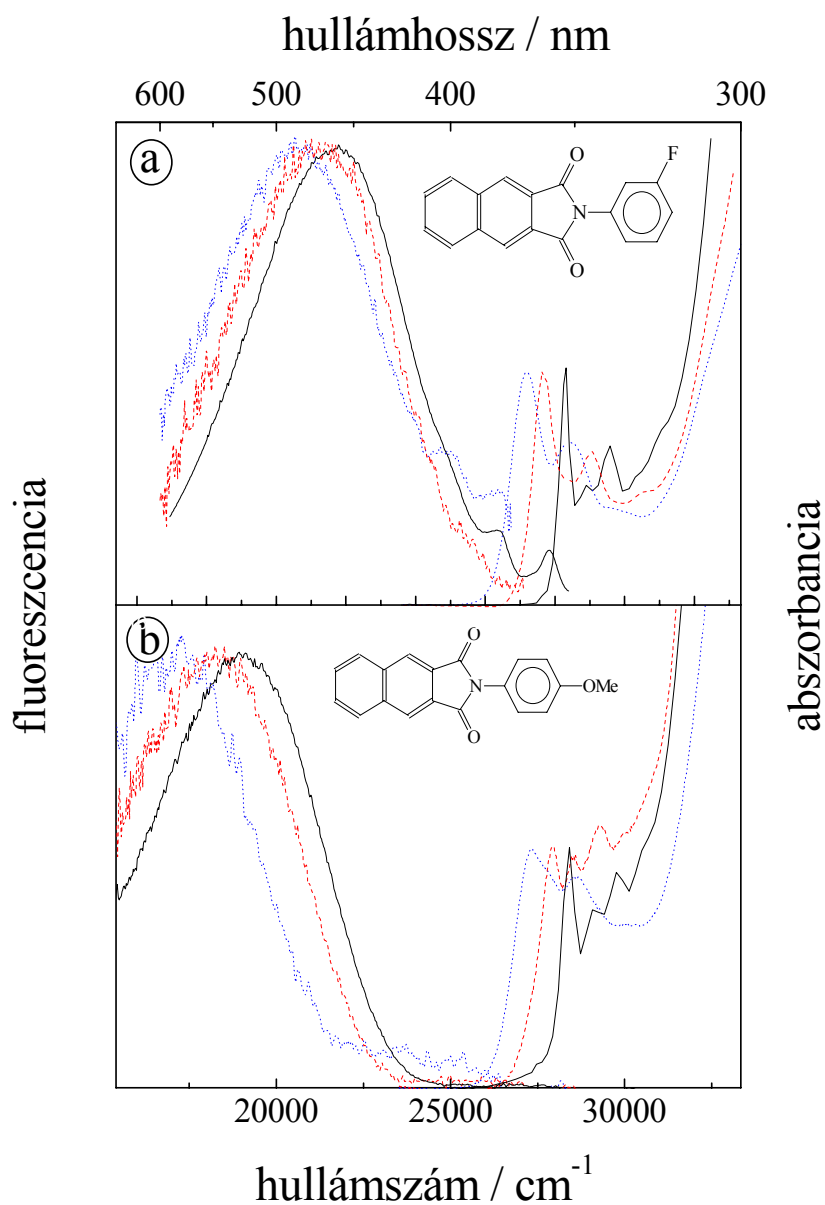
Vegyület:	mFF23NI			pMOF23NI		
Egyensúlyi állandó:	K_1	K_2		K_1	K_2	
$S_0 / \text{mol}^{-1}\text{dm}^3$	27	5		35	6	
$LE / \text{mol}^{-1}\text{dm}^3$	550	55		380	280	
$ICT / \text{mol}^{-1}\text{dm}^3$	400	35		1350	1270	
Species:	N	NX	NX₂	N	NX	NX₂
$\nu_{\text{abs}}(0/0) [\text{cm}^{-1}]$	28300	27680	27190	28410	27920	27290
$\nu_{\text{flu}}^{\text{ICT}}(\text{max}) [\text{cm}^{-1}]$	21780	21230	20620	19000	18250	17150
π elektrontöltés az oxigén atomon	S₀	LE	ICT	S₀	LE	ICT
	1,525	1,61	1,616	1,525	1,61	1,65

A komplexált mFF23NI és pMOF23NI fluoreszcencia-színeképeiben a domináns ICT jelleg megmarad, csupán a spektrumok tolódnak el vörös irányba (6.10. ábra). A színeképek meghatározása lehetőséget teremt a gerjesztett állapotú komplexekhez tartozó egyensúlyi állandók kiszámítására. A 6.12. egyenletből a $\Delta H_9^\circ - \Delta H_1^\circ = \Delta^1E$

helyettesítéssel és a $T(\Delta S_9^\circ - \Delta S_1^\circ)$ tag elhanyagolásával (amely lépések indokoltságát már korábban megmutattam) a következő egyenlet könnyen adódik:

$$RT \ln K_9 = RT \ln K_1 - \Delta^1E \quad (6.21.)$$

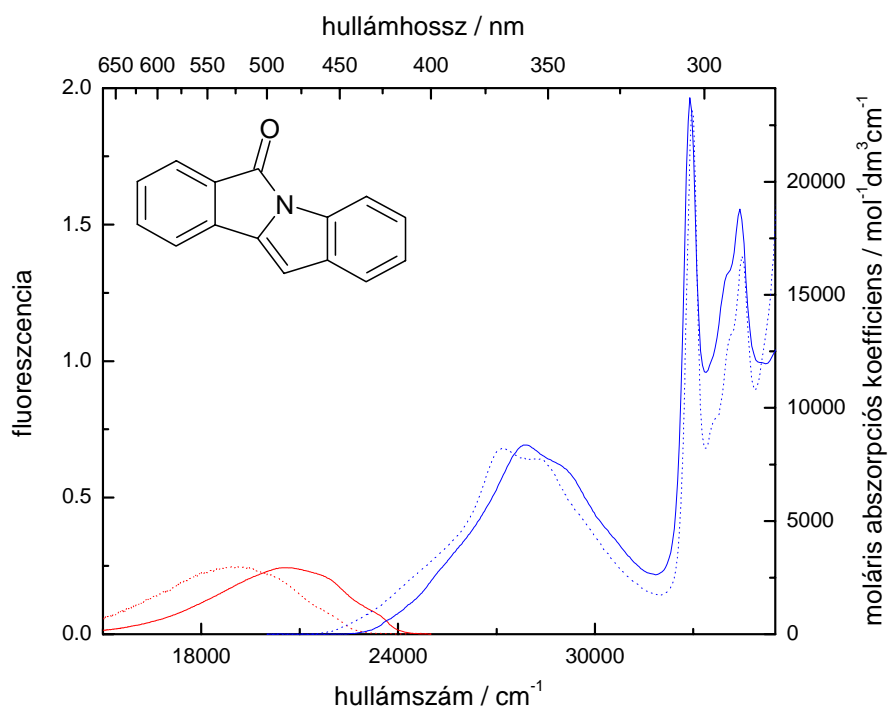
A 6.21. egyenlet felhasználásához szükség lenne a megfelelő Δ^1E -re, de ezek származtatása mindkét állapot esetében nehezen megoldható. Ugyanakkor, mint korábban megmutattuk, a Stokes-eltolódás vaárhatólag alig függ a reaktánsok (pl. az alkohol) minőségétől és értéke az effektushoz képest amúgy is kicsi, így az LE állapot esetében az elnyelési színeképek 0/0 sávjának, míg az ICT állapot esetében a fluoreszcencia-maximum értékének a komplexálódás hatására fellépő vöröseltolódása segítségével megbecsülhetjük a megfelelő állapotokhoz tartozó egyensúlyi állandókat. Mindkét vegyület esetében az LE állapothoz tartozó egyensúlyi állandó sokkal nagyobb, mint amit az alapállapotú molekulára meghatároztunk. Az ICT állapotra számítható egyensúlyi állandó a mFF23NI esetében egy kicsit kisebb, mint az LE-é, de továbbra is sokkal nagyobb, mint az alapállapotú molekuláé. Ez a megfigyelés összhangban van azzal, hogy a mFF23NI dipólusmomentuma az ICT állapotban meglehetősen kicsiny értékű. A pMOF23NI-nál, ahol az ICT állapot dipólusmomentuma nagy ($\Delta\mu = 8$ Debye), az ICT állapothoz tartozó egyensúlyi állandó jelentősen növekszik az LE állapothoz tartozó értékhez képest. Az itt leírt észlelések jó kvalitatív egyezést mutatnak a karbonilok oxigén atomjaira számolható π elektrontöltésekkel (Hückel-szinten), amely adatok az oxigének jelentkező negatív felületi potenciálok egyfajta becsléseinek is tekinthetők (6.5. táblázat).



6.10. ábra: A komplexálatlan (—), a HFIP-vel egyszeresen komplexált (----) és a kétszeresen komplexált (.....) mFF23NI (a) valamint pMOF23NI (b) elnyelési és fluoreszcencia-színképei *n*-hexánban.

4.6.3. Az izoindolo[2,1-*a*]indol-6-on – alkohol – *n*-hexán rendszer⁷⁵

A hidrogénhidas szerkezetek tulajdonságainak vizsgálatát az izoindolo[2,1-*a*]indol-6-on (I) modellvegyületen folytattuk. Az indol-származékok elterjedten fordulnak elő a természetben, és jó modelljei az alapvető fontosságú, amid-csoportot tartalmazó vegyületeknek. A hidrogénkötés kialakulása elkerülhetetlen a biológiai rendszerekben és a komplexek képződése nyilvánvalóan befolyásolja a lejátszódó folyamatokat. Ennek ellenére a kinetikai viszonyokról elég keveset lehet tudni.



6.11. ábra: Az **I** (—) és az **I** HFIP-vel komplexált formájának (-----) elnyelési és fluoreszcencia-színképei *n*-hexánban.

Az **I**-vegyület elnyelési és a fluoreszcencia-színképe tükörszimmetriát mutat (6.11. ábra). Mint a színképeken is látható a legkisebb energiájú elnyelési sáv töltésátviteli (ICT) jellegű, amit a molekula sárga színe, az elnyelési sáv strukturálatlan jellege is alátámaszt. Az elnyelési színkép első maximuma egy nagyobb energiájú átmenethez tartozik. A molekula fluoreszcencia kvantumhatásfoka nagy: $\Phi_f = 0,51 \pm 0,04$, míg a triplettképződés hatásfoka kicsi: $\Phi_{sc} = 0,08 \pm 0,01$. A fluoreszcencia-lecsengés hosszú időtartammal jellemezhető: $\tau_0 = 23,2 \pm 0,2$ ns ($k_0 = \tau_0^{-1} = 4,31 \times 10^7$ s⁻¹).

Hückel MO és AM1 számítások eredményei szerint az **I** fotofizikája várhatóan egyszerű: az S_1 átmenet a HOMO és a LUMO pályák közötti elektronátlépéssel írható le, és nincs az S_1 -hez hasonló energiájú szingulett állapot. Az S_1 egy olyan $\pi\pi^*$ gerjesztett állapot, amelynek a karbonilon enyhe *n* ugyanakkor erős π^* jelege van. Az ötös gyűrűben lévő kettős kötés a gerjesztés során egyes kötésekké változik. A dipólusmomentum-változás várhatólag⁷⁶ kicsi lehet, mivel bár az elektroneloszlás jelentősen változik, a pozitív és negatív töltések súlypontja nem mozdul el jelentősen a molekula középpontjához képest.

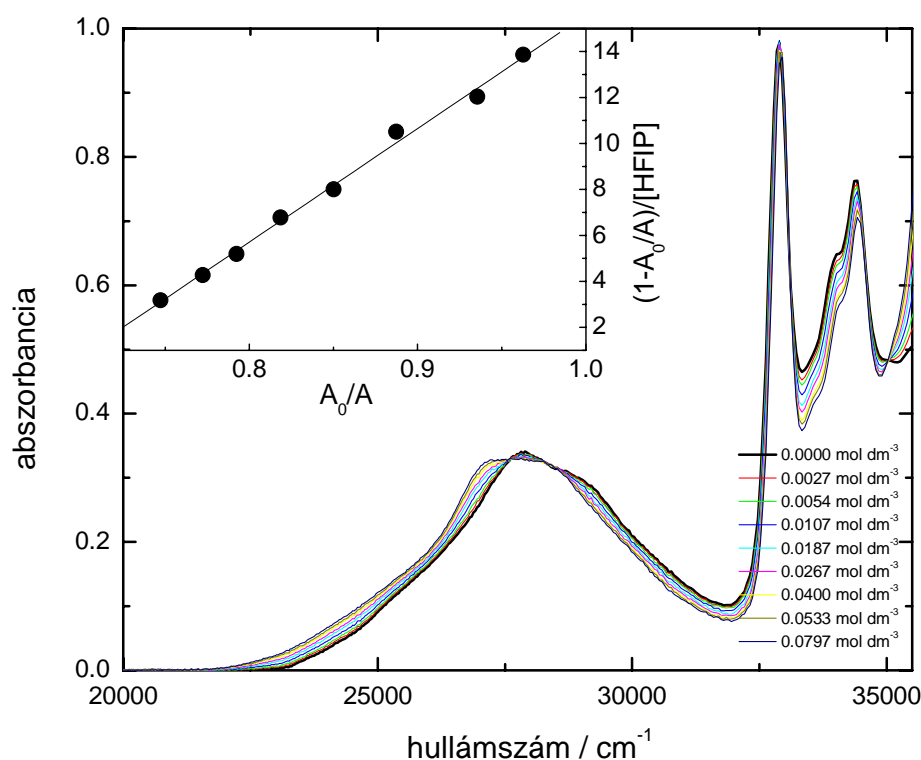
Alkoholok hatása az **I** színképeire.

Az **I** ($4,18 \cdot 10^{-5}$ mol dm⁻³) elnyelési színképét hexánban vettük fel mind adalék nélkül, mind különböző koncentrációjú HFIP alkohol ($0-0,10$ mol dm⁻³) jelenlétében (6.12. ábra). Az alkohol hozzáadásának hatására enyhe vörös-eltolódás tapasztalható; az eltolódás jelentősebb a hosszabb hullámhosszak tartományában. Mint ahogy az inzertben is látható, az $(1-A_0/A)/[HFIP]$ ábrázolása az A_0/A -val szemben⁷⁷ jó közelítéssel egyenest adott, ami azt jelzi, hogy 1:1 arányban képződik a komplex,



ahol az **X** a komplexképző alkoholt jelöli. Az **IX** komplex szerkezetét illetően feltételezhető, hogy az alkoholos hidrogén az elektronban gazdag karbonil oxigénre köt be. A komplex egyensúlyi állandója a következő egyenlet alapján határozható meg:⁷⁹

$$\frac{1 - \frac{A_0}{A}}{[X]_0} = -K_{22} + K_{22} \frac{\varepsilon_{IX}}{\varepsilon_I} \frac{A_0}{A} \quad (6.23.)$$



6.12. ábra: Az **I** elnyelési színe különböző HFIP koncentrációk mellett, valamint a 400 nm-en mért adatok 6.23. egyenlet szerint linearizált ábrázolása.

A komplexképződés termodinamikája.

A 6.6. táblázatban bemutatom a komplexképződés egyensúlyi állandóját öt hidrogénhíd-donor alkohol esetében. A táblázat 2. oszlopában feltüntettem az Abraham által bevezetett hidrogénhíd-savassági paramétereket is. A 6.13. egyenlet segítségével az illesztésből a $\beta_2^H = 0,41 \pm 0,02$ adódik (mivel hexán volt az oldószer irántangensként 8,383 használtam az eredeti egyenletben szereplő 7,354 helyett). Széntetrakloridban a HFIP-vel mért $K_{22} = 19 \pm 3 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ egyensúlyi állandó alapján $\beta_2^H = 0,42$.

6.6. táblázat: A izoindolo[2,1-*a*]indol-6-on vizsgálatánál felhasznált spektroszkópai, termodinamikai és kinetikai adatok.

alkohol	α_2^H	K_1	$\Delta^1 E$	ΔG_{22}^0	ΔG_{25}^0	k_{25}	k_{29}	k_{30}	IE ⁷⁸ eV
		$\frac{\text{mol}^{-1}}{\text{dm}^3}$	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}^{-1}}$	$\text{mol}^{-1}\text{dm}^3 \text{ s}^{-1}$	10^8 s^{-1}	$\text{mol}^{-1}\text{dm}^3 \text{ s}^{-1}$	
PFTB	0,88	98	-16,1	-11,3	-27,7	$1,30 \times 10^{10}$	$2,3 \pm 0,8$	$1,1 \times 10^{10}$	12,25
HFIP	0,77	35	-14,4	-8,8	-23,5	$1,24 \times 10^{10}$	$1,7 \pm 0,8$	$1,2 \times 10^{10}$	11,94
TFE	0,57	7,9	-11,6	-5,1	-15,8	$1,16 \times 10^{10}$	$2,0 \pm 0,8$	$1,5 \times 10^{10}$	11,49
DFE ^a	0,53	5,6	-9,2	-4,3	-13,9	$0,54 \times 10^{10}$	$3,8 \pm 0,5$	$0,54 \times 10^{10}$	
MET	0,43	3	-7,6	-2,7	-10,4	$0,18 \times 10^{10}$	$7,9 \pm 0,8$	$0,17 \times 10^{10}$	10,85
ETOH	0,37				-8,1	$0,18 \times 10^{10}$	$9,7 \pm 1,0$	$0,16 \times 10^{10}$	10,40
IPA	0,33				-6,5	$0,095 \times 10^{10}$	$22 \pm 2,5$		10,29

^a 2,2-difluoretanol (DFE)

A komplexált molekulák elnyelési és fluoreszcencia-színképe.

Az egyensúlyi állandó és a megfelelő alkohol koncentráció ismeretében, a mért színképekből származtathatjuk a komplexált molekulák elnyelési színképét. A 6.11. ábrán bemutattuk az **IX** komplex (ahol **X** a HFIP) elnyelési és fluoreszcencia-színképét. Az utóbbi származtatása nem olyan egyszerű, mint az elnyelésié, mivel ¹**IX** két úton is képződhet. A 6.22-es egyenlet szerint képződő alapállapotú komplex gerjesztésével:



valamint a gerjesztett **I** komplexálódásával:



A komplexált molekulák fluoreszcencia-színképeit $\{i_f(\text{IX})\}$ a mért fluoreszcencia-színképekből $\{i_f(\text{minta})$ és $i_f(\text{I})\}$ a következőképpen nyertük. Először a K_1 segítségével kiszámítottuk az alapállapotú komplexálatlan és komplexált molekulák arányát (α). (Ez az érték mivel a besugárzás az izobesztikus pontnak megfelelő hullámhosszon történt egyben a gerjesztéskor keletkező speciesek aránya is.) Az ¹**I** hozzájárulását csökkenteni kell a kioltását jellemző τ_1 / τ_0 aránnyal (lásd később). A ¹**I** fluoreszcencia-színképének segítségével a korrekció könnyen elvégezhető:

$$i_f(\text{IX}) = \{i_f(\text{minta}) - i_f(\text{I}) \alpha \frac{\tau_1}{\tau_0}\} / (1 - \alpha \frac{\tau_1}{\tau_0}) \quad (6.26.)$$

Az **I** és az **IX** elnyelési színképei hasonlóan egymáshoz azzal a különbséggel, hogy **IX** színképe 5-10 nm-rel eltolódott vörös irányban. A vörös-eltolódás mértéke függ a komplexáló alkohol hidrogénhíd-kötő képességétől: az α_2^H növekedésével monoton nő. A maximumokhoz rendelhető moláris abszorpciós együtthatók nem térnek el számottevően az **I** és **IX** esetében. A fluoreszcencia-színképek alig mutatnak rezgési szerkezet. A fluoreszcencia-maximumokon határozott, az elnyelési színképek esetében tapasztaltnál jelentősebb vörös-eltolódás tapasztalható (HFIP és PFTB alkohol esetében ez hozzávetőlegesen 40 nm). Az eltolódás mértéke, hasonlóan az elnyelési színképekhez, függ az alkohol hidrogénhíd-kötő képességétől. A komplexált molekulák fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezője több mint egy nagyságrenddel kisebb, mint a nem komplexált vegyületé. A komplexek fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezői egyrészt függenek az alkalmazott alkohol minőségétől, ugyanakkor értékük az alkohol koncentrációjának növekedésével is számottevően csökken (pl. PFTB alkohol estében

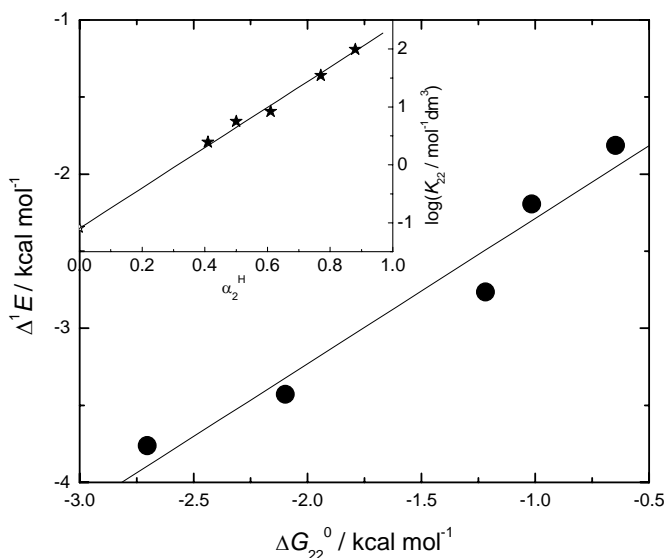
0,03-ról 0,02-re csökken, ha a koncentráció 0,002-ről 0,1-re nő). Mivel az elnyelési színeképekből az S_1 elnyelési sáv maximuma nem határozható meg, a fluoreszcencia-színképet úgy normáltuk az elnyelési színekéhez, hogy az elnyelési színkép kisenergiájú ága, tükrörszimmetriát mutasson a fluoreszcencia-színkép nagyenergiájú ágával. A szingulettenergia a kereszteződési pontból adódik (lásd 6.11. ábra).

A szingulett gerjesztet I hidrogénkötés-bázicitása.

A DMPN – fluorozott alkoholok – *n*-hexán rendszer tanulmányozása során megmutattuk, hogy lineáris összefüggés áll fenn egyrészt a komplexált és nem komplexált molekulák szingulettenergiáinak a különbsége, másrészt az alapállapotban lejátszódó komplexálódási folyamat szabadentalpia-változása között (lásd a 4.6.1. fejezetet). Ez az összefüggés, jelen esetben a következőképpen írható fel:

$$\Delta^1 E = {}^1 E_{IX} - {}^1 E_I = \frac{\beta_2^H({}^1 I) - \beta_2^H(I)}{\beta_2^H(I)} \Delta G_{22}^0 - RT \frac{\beta_2^H({}^1 I) - \beta_2^H(I)}{\beta_2^H(I)} C_1, \quad (6.27.)$$

ahol a jelölések analógak a 6.17a egyenletével. Ábrázolva $\Delta^1 E$ -t a $\Delta G_{22}^0 = -RT \ln(K_{22})$ -gyel szemben egyenest kaptunk (6.13. ábra), az iránytangens és a tengelymetszet értékéből, az alapállapotú $\beta_2^H(I)$ ismeretében, a $\beta_2^H({}^1 I)$ számítható. Az iránytangens alapján a $\{\beta_2^H({}^1 I) - \beta_2^H(I)\} / \beta_2^H(I) = 0,95 \pm 0,12$, míg ugyanez a mennyiség a tengelymetszetből $0,91 \pm 0,16$ -nek adódik. Ezek, valamint $\beta_2^H(I) = 0,415 \pm 0,02$ felhasználásával $\beta_2^H({}^1 I) = 0,81 \pm 0,05$ adódik. Ez az érték majdnem kétszerese az alapállapotú molekula hidrogénhíd-bázicitásának.



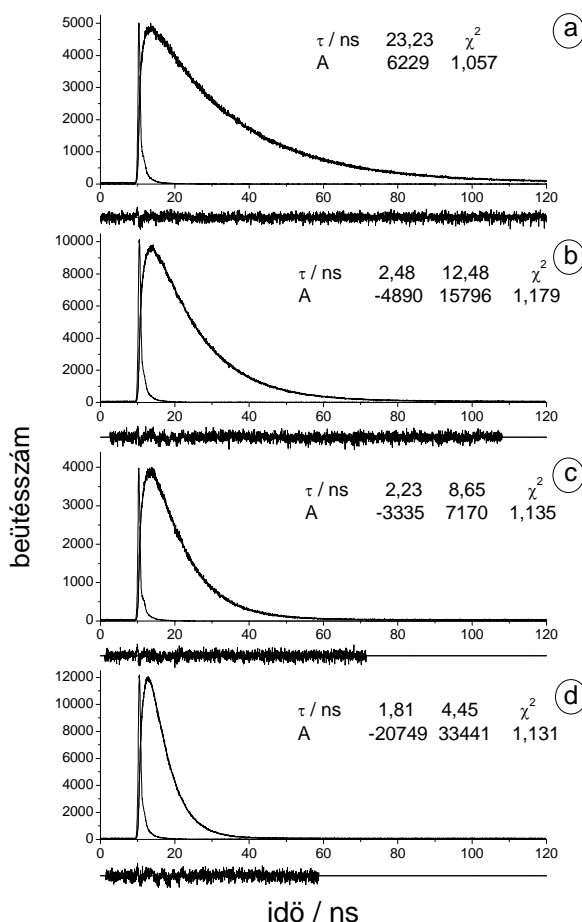
6.13. ábra: A komplexálódás hatására fellépő szingulettenergia-változás függése a reakció szabadentalpia-változásától, valamint az egyensúlyi állandó függése az alkoholok hidrogénhíd-savasságától. (Alkoholok balról jobbra: MET, DFE, TFE, HFIP, PFTB.)

A $\beta_2^H({}^1 I)$ ismeretében - a 6.14. egyenlet alapján - a ΔG_{25}^0 szabadentalpia-változás könnyen számítható (6.6. táblázat).

A szingulett gerjesztett állapot fotofizikai folyamatainak sebessége

Időfelbontott fluoreszcencia-lecsengési mérésekkel is tanulmányoztuk a komplexálatlan és a komplexált gerjesztett molekulák fotofizikai folyamatainak kinetikáját. A gerjesztő hullámhossz 404 nm volt, míg a detektálás 520 ± 20 nm-nél történt. (520 nm-nél az ^1IX emissziója már jelentősebben hozzájárul a detektált fluoreszcencia jelhez.) Alkohol távollétében egy-exponenciális lecsengést tapasztaltunk, $\tau = 23,2$ ns élettartammal (6.14a ábra). Alkohol hozzáadásának a hatására a fluoreszcencia-lecsengése két-exponenciális jellegűvé vált:

$$i_f = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2), \quad (6.28.)$$

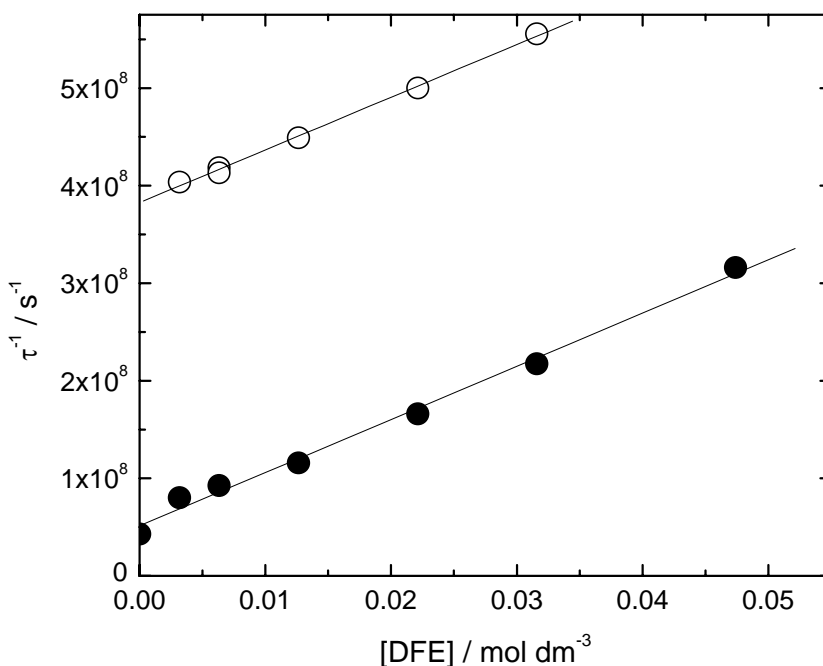


6.14. ábra: $5,3 \times 10^{-5}$ mol dm⁻³ **I**-t (a), valamint az **I** mellett 0,0032 (b), 0,0126 (c) és 0,0316 mol dm⁻³ (d) DFE-t tartalmazó minta fluoreszcencia-lecsengése *n*-hexánban.

A 6.14. ábrán, $5,3 \times 10^{-5}$ mol dm³ **I** jelenlétében alkohol adalék nélkül és növekvő 2,2,-difluoretanol (DFE) koncentráció jelenlétében mért fluoreszcencia-lecsengési görbéket mutatok be. Az A_2 preexponenciális tényező előjele attól függően pozitív vagy negatív, hogy mi a ^1IX képződés mechanizmusa. Az A_1/A_2 értéke -1 , ha az ^1IX képződés 6.25-ös reakcióban történik (a ^1IX a 6.23. reakcióban nem képződik számottevő mennyiségben), és a detektálási hullámhosszon a ^1I nem emittál. Természetesen ezt a határesetet nem

tapasztaltuk, de a DFE-nál gyengébben kötő alkoholok esetében a preexponenciális tényezők aránya általában negatív volt. Az erősebben komplexáló alkoholoknál, ahol az alapállapotú komplexképződés sokkal jelentősebb, a preexponenciális tényezők aránya általában pozitív.

Mint korábban kimutattuk, a gerjesztett állapotú komplexálódási folyamat szabadentalpiaváltozása $-6,7 - -28 \text{ kJ mol}^{-1}$, amiből arra lehet következtetni, hogy a folyamat irreverzibilis. Ezt alátámasztja az az észlelés is, hogy HFIP-t használva a 465 nm-en mérhető fluoreszcencia-lecsengés egy-exponenciális karakterű, és az időállandó gyakorlatilag megegyezik az ugyanazon mintán 520 nm-nél mérhető két-exponenciális fluoreszcencia-lecsengés hosszabb élettartam-paraméterével. Ennek alapján viszonylag egyszerűen értékelhetők a lecsengési görbék: a hosszabb élettartam ($\tau_1 = 1 / \{ (1/\tau_0 + k_{25}[\text{DFE}]) \}$) a nem komplexált molekulához, míg a rövidebb élettartam (τ_2) a komplexálthoz rendelhető.



6.15. ábra: Az 520 nm-en mérhető élettartamok reciproka a DFE koncentrációjának függvényében. (Lásd a 6.14. ábrát)

A 6.15. ábrán az I – DFE – *n*-hexán rendszerrel mért reciprok élettartamokat ábrázoltuk az alkohol koncentráció függvényében. Az alkohol, a ¹I-hez hasonlóan a gerjesztett komplexet (¹IX) is kioltja, ezért a mechanizmust leíró reakciók a következők:



Az alkohol koncentráció növelésével a ¹IX emissziós maximuma olyan csekély mértékben változott, hogy nem tudunk egyértelműen állást foglalni abban, hogy a 6.30-as reakcióban az energiavesztés vajon egy rövid élettartamú intermedieren át, vagy

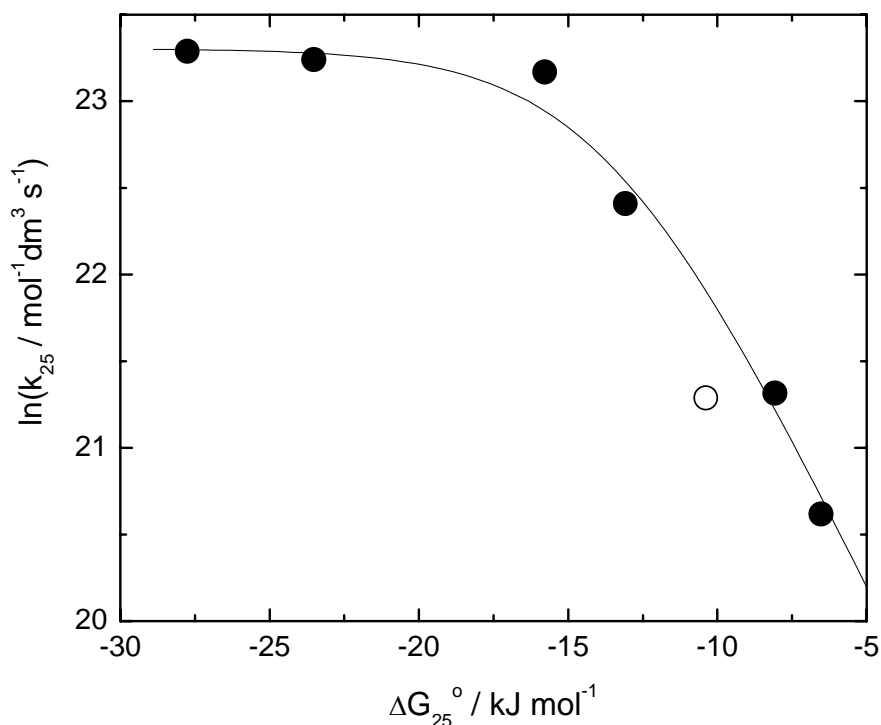
közvetlen módon játszódik le. A komplex élettartamát (k_{29}^{-1}) az $1/\tau_2$ – [alkohol] ábrázolások tengelymetszetéből határoztam meg, ezzel eliminálva az alkoholok kioltó hatását. Az adatokat a 6.6. táblázatban adom meg. Az izopropil-alkohol és az etanol esetében ez az érték 1 ns alatti, a metanólnál kb. 1 ns, míg a fluorozott alkoholoknál egy nanoszekundumnál nagyobb értékeket kaptunk. A k_{29} sebessége nő, ha a hidrogénkötés erőssége csökken, ami arra utal, hogy a ^1IX rövid élettartammának kialakulásához a hidrogénhíd létrejötte csak közvetett módon járul hozzá.

Vizsgálatokat végeztünk annak kiderítésére, hogy melyik folyamat felelős a komplexált molekula rövidebb élettartamáért. HFIP jelenlétében a szokásos fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényező mérések mellett a triplettképződés kvantumhasznosítási tényezőit is meghatároztuk. Ezen mérésekből $^3\Phi(\text{I}) = 0,08 \pm 0,01$ és $^3\Phi(\text{IX}) = 0,008 \pm 0,004$ adódott $0,010 \text{ mol dm}^{-3}$ [HFIP] mellett. A triplett adatokból és a fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezőkből (korrigálva a 6.29-es reakció hatását,) $\Phi_{ic}(^1\text{I}) = 0,42$ és $\Phi_{ic}(^1\text{IX}) = 0,94$ adódik, azaz a gerjesztett állapotú komplexált molekula rövid élettartama egy hatékony belső konverziós csatorna következménye. A korábban megadott fluoreszcencia-lecsengési élettartamok figyelembevételével kimutatható, hogy a ^1IX belső konverziós sebességi együtthatója majdnem egy nagyságrenddel nagyobb, mint a ^1I -re vonatkozó hasonló paraméter, míg a fluoreszcencia és a spinváltó folyamat sebességi állandója a mérési hibán belül változatlan.⁷⁵

A belső konverziós lépés mechanizmusára egy lehetséges elképzelés a „sikertelen elektronátlépési modell,” amit Nau és munkatársai javasoltak egy hasonló fotofizikai rendszernél tapasztalható energiavesztő folyamat kinetikájának magyarázatára.⁷⁹ (Ezzel rokon a korábban publikált „kémiai reakció által indukált belső konverzió” modell.⁸⁰)

Mataga és munkatársai⁸¹ szingulett gerjesztett 1-aminopirénnek hexánban piridinnel képzett hidrogénhidas komplexét tanulmányozták femtoszekundum tranziens-elnyelési technikával. Azt tapasztalták, hogy az LE állapotból a komplex egy elektronátviteli (ET) gerjesztett állapota keletkezik egy rendkívül gyors folyamatban (a species elnyelési színekepe hasonlít az 1-aminopirén anionéra). Az ET állapot azután rövid idő alatt az alapállapothoz vezető belső konverzióval eltűnik.⁸¹ Egy ehhez hasonló mechanizmust valószínűsít az, hogy esetünkben az alkoholok elektrondonor potenciálja (ionizációs energiája) egyértelmű kapcsolatba hozható a ^1IX komplex élettartamával (lásd 6.6. táblázat). A belső konverziós folyamatnak aktivációkontrolláltnak kell lennie, mert a meglehetősen gyenge elektrondonor tulajdonságokkal rendelkező alkoholok esetében az elektronátviteli állapot energiája várhatóan nagyobb, mint a legalacsonyabb szingulett gerjesztett állapoté. Ennek igazolására kísérleteket végeztünk $0,104 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú IPA adalékkal a $0 - 50^\circ\text{C}$ tartományban. Az találtuk, hogy a fluoreszcencia-lecsengési görbék időállandói jelentősen függenek a hőmérséklettől; a ^1IX elsőrendű eltűnésének sebességi állandója hőmérsékletfüggő, és értékét a következő egyenlet írja le: $k_{29} = (1,2 \pm 0,2) \times 10^{14} \exp\{-(27,6 \pm 1,3)/RT\} \text{ s}^{-1}$ (az aktiválási energia dimenziója kJ mol^{-1}). A meglehetősen nagy preexponenciális tényező arra utal, hogy a belső konverziós lépés egy a minimumtól 25-29 kJ energia-távolságra lévő potenciálfelületkereszteződésen keresztül valósulhat meg.

A legerősebb hidrogénhíd-képző alkoholok esetében a reakció sebessége közel diffúziókontrollált, míg a fluor atomot nem tartalmazóknál a gerjesztett állapotú komplexképződés határozottan lassabb. Mivel a 6.25-ös reakció szabadentalpia-változását (ΔG_{25}°) a rendelkezésünkre álló $\beta_2^H(^1\text{I})$ segítségével ki tudjuk számolni, lehetőség van arra, hogy összevegyük a sebességi adatokkal (6.16. ábra).



6.16. ábra: A ^1I alkoholokkal történő komplexálódási sebességi együtthatójának függése a reakció szabadentalpia-változásától *n*-hexánban. (Alkoholok balról jobbra: PFTB, HFIP, THE, DFE, MET, ETOH, IPA, hőmérséklet 25 °C.)

A 6.16. ábrán a metanollal mért pont üres körrel van jelölve, mert szemmel láthatólag anomális módon viselkedik, és ezért az illesztésbe nem vettük be. A sebességi állandó szabadentalpia-függésének leírásához feltételeztük, hogy az aktivációkontrollált reakciósebesség (k_{act}) a 6.31. egyenlet szerint válik diffúziókontrollálttá (k_{diff}):⁸²

$$k_{25} = \frac{k_{\text{diff}} k_{\text{act}}}{k_{\text{diff}} + k_{\text{act}}} \quad (6.31.)$$

Az aktivációkontrollált reakció aktiválási szabadentalpiáját ($\Delta G_{25}^{\#}$) a legegyszerűbb módon, egy lineáris szabadenergia-összefüggés alapján becsülhetjük:

$$\Delta G_{25}^{\#} = \gamma' + \delta' \Delta G_{25}^0, \quad (6.32.)$$

amiből a 6.16. ábrán látható illesztett vonal egyenlete könnyen előállítható:

$$k_{25} = \frac{k_{\text{diff}}}{[1 + k_{\text{diff}} / \{\gamma \exp(-\delta \Delta G_{25}^0)\}]} \quad (6.33.)$$

A 6.32. és a 6.33. egyenletek paramétereinek között a következő összefüggés áll fenn: $\gamma = \exp(-\gamma'/RT)$ és $\delta = \delta'/RT$. Az optimalizálás során kapott paraméterek a következők: $k_{\text{diff}} = 1,32 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$, $\gamma = 1,01 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$ és $\delta = -0,363 \text{ kJ}^{-1} \text{mol}$. Az illesztett k_{diff} értéke elfogadhatóan egyezik azzal, amit *n*-hexánban az Einstein – Stokes egyenlet alapján lehet becsülni⁸³ ($k_{\text{diff}} = 2 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$), és az egyezés még jobb, ha kísérleti adatokkal^{81a,83} vetjük össze az eredményünket.

A 6.33. egyenlet illesztési paramétereit fel lehet használni arra, hogy megbecsüljük az alapállapotú molekula komplexálódási reakciójának sebességét (6.22. egyenlet), amely adatokat egyébként kísérletileg csak nagyon nehezen lehetne meghatározni. A szükséges ΔG_{22}^0 és K_1 adatok rendelkezésünkre állnak. A legalaposabban vizsgált HFIP-t választva reaktánsként ($\Delta G_{22}^0 = -8,8 \text{ kJ mol}^{-1}$) a komplex képződés sebességére $k_{22} = 2,1 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ értéket kapunk, míg a komplex disszociációra $k_{-22} = 5,2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ adódik. Az asszociáció sebessége mintegy hatos faktorial kisebb, mint a szingulett gerjesztett állapotra mérhető $k_{25} = 1,24 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ érték.

5. Összefoglalás

A dolgozatban részletes leírását adtuk a három naftálimid-izomer és *N*-alkil-származékaik fotofizikájának, ennek részeként megmutattuk, hogy az izomerek eltérő fotofizikai viselkedését elsősorban a legalacsonyabb szingulett gerjesztett állapotok izomerenként változó energiája okozza. Az eltérő szingulett gerjesztési energiák következtében a termikusan aktivált spinváltó reakció aktiválási energiája és így fontossága izomerenként különbözik. Az *N*-aril-szubsztituált naftálimideken végzett fotofizikai kutatásaink során, egy eddig le nem írt, új típusú kettős fluoreszcenciát mutató vegyületsaládot találtunk. A naftálimid-típusú kettős fluoreszcencia jellemzői alapvetően különböznek a korábban ismert rendszerek jellegzetességeitől: az ICT állapot egyértelműen planáris szerkezettel jellemezhető, nagyon nagy a szerkezeti relaxáció hozzájárulása az ICT állapot kialakulásához, és az ICT állapot viszonylag kicsi dipólusmomentummal jellemezhető. A fotofizikai rendszer szokatlan tulajdonságainak magyarázatára egy félkvantitatív modellt állítottunk fel. A kettős fluoreszcenciát mutató naftálimidek különleges jellegzetessége, hogy fotofizikai tulajdonságaik jelentősen függenek az oldószer viszkozitásától.

Megállapítottuk, hogy az *N*-fenilfenantridinon és származékai naftálimid-típusú kettős fluoreszcenciát mutatnak. Megmutattuk, hogy a fotofizikai rendszerek viselkedését a reverzibilis kétállapotú rendszerekre jellemző kinetikával lehet leírni. A gerjesztett állapotban lejátszódó $\text{LE} \rightarrow \text{ICT}$ reakció sebessége apoláros oldószerekben közel diffúziókontrollált, közepesen poláros oldószerekben aktivációkontrollált jelleget mutat, míg a legpolárosabb oldószerekben újra feltűnik az oldószer viszkozitásának a reakciósebességet befolyásoló hatása.

Megvizsgáltuk, hogy aromás szénen szubsztituált aril-származékoknál fellép-e a naftálimid-típusú kettős fluoreszcencia. Megfelelő aril-csoport esetében (pl. 1-(6-metoxi-2-naftil)fluorenonnál) poláros oldószerekben az 1-arilfluorenonok kettős fluoreszcenciát mutathatnak. A fluoreszcencia-színképek oldószerpolaritás-függésének vizsgálatából azt a következtetést vontuk le, hogy a kettős lumineszkáló fotofizikai rendszer nem a naftálimidekkel, hanem inkább a 9,9'-biantrilokkal mutat analógiát.

DMABN-származékokat vizsgálva megállapítottuk, hogy alacsonyabb hőmérsékleteken a spinváltó reakció a domináns energiavesztő csatorna, míg magasabb hőmérsékleteken a belső konverzió egyre fontosabbá válik. A belső konverziós reakció aktiválási energiájának szubsztituens-függése azt mutatja, hogy a belső konverziós reakció hatékonysága nincs közvetlen kapcsolatban a kettős fluoreszcencia kialakulásában fontos szerepet játszó $L_b - L_a$ szingulett gerjesztett állapotok közötti energiakülönbséggel, hanem inkább gerjesztett állapotú molekula benzol-gyűrűjének töltéseloszlása és deformációs mozgásai befolyásolják azt.

Kutatásainkból kiderült, hogy a 4-(diizopropilamino)benzonitril egy rendkívül érdekes és fontos DMABN-származék, mert paraffin oldószerben - és kristályos formában is - kettős fluoreszcenciát mutat. A molekula fluoreszcencia-színképében a rendkívül gyors LE→ICT reakcióban képződő, vörös irányban erősen eltolódott emisszió a domináns komponens.

Időfelbontott és állandósult állapotú fluoreszcencia-színkép vizsgálatinkban megmutattuk, hogy poláros oldószerekben az *N*-fenilpirrol fotofizikai viselkedése leírható a reverzibilis kétállapotú rendszerekre jellemző kinetikával, és meghatároztuk a fotofizikai-kinetikai rendszer paramétereit. Megállapítottuk, hogy a triplettképződés a leghatékonyabb energiavesztő folyamat függetlenül attól, hogy milyen az oldószer polaritása.

Megállapítottuk, hogy az 1-aminonaftalin-származékok esetében a szingulett gerjesztett állapot élettartamának jelentős változatosságát a belső konverziós reakció aktiválási energiájának szubsztituens-függése okozza. A hatékony belső konverzió kialakulását az amino-csoport síkjának az elfordulása indukálja.

Naftálimid modellvegyületeken végzett spektroszkópai vizsgálataink során azt tapasztaltuk, hogy a szingulett gerjesztett állapotnak a hidrogénhidas komplexálódás hatására fellépő energiaváltozása egyenesen arányos az alapállapotú komplexálódás egyensúlyi állandójának a logaritmusával. Az összefüggést a Förster féle energiacyklushoz hasonló szkéma, és M. H. Abraham hidrogénhíd-savassági – bázicitási elméletének alapján, mint általánosan igaz viselkedést értelmeztük. Az egyenes iránytangense segítségével a szingulett gerjesztett állapotú species hidrogénhíd-bázicitása származtatható. Egy lineáris szabadenergia-összefüggés és a gerjesztett állapotú LE→ICT reakció szabadentalpia változásának felhasználásával, (amely értékek a hidrogénhíd-bázicitási adatokon alapulnak), kvantitatív leírást adtunk arról, hogy hogyan függ a komplexálódási reakció sebességi együtthatója a komplexáló alkoholtól. A kapott egyenlet lehetőséget teremt az alapállapotban lejátszódó komplexképződési és disszociációs reakciók sebességi állandóinak becslésére.

A szingulett gerjesztett izoindolo[2,1-*a*]indol-6-on modellvegyületből kiinduló belső konverziós reakció sebességi együtthatója korrelációt mutat a komplexáló alkohol ionizációs potenciáljával. Valószínű, hogy az energiavesztő folyamat a komplexált molekula egy közeli elektronátviteli állapotán keresztül játszódik le.

Köszönet illeti meg a dolgozatban bemutatott munkák finanszírozásához hozzájáruló alapokat: OTKA T-014079, T-33102, T-045890, DAAD PP Ungarn No 4., Volkswagen Foundation (Project Intra- and Intermolecular Electron Transfer).

6. Irodalom

1. Z.R.Grabowski, K.Rotkiewicz és W.Rettig, *Chem. Rev.* **103** (2003) 3899, valamint a referenciák a cikkben.
2. E.Lippert és W.Lüder és H.Boos, *Advances in Molecular Spectroscopy; European Conference on Molecular Spectroscopy, Bologna, Italy, 1959*; Szerk.: A.Mangini; Pergamon: Oxford, **1962.**; E.Lippert, W.Lüder, F.Moll, H.Nägele, H.Boos, H.Prigge és I.Seibold-Blankenstein, *Angew. Chem.* **73** (1961) 695.
3. K.Rotkiewicz, K.H.Grellmann és Z.R.Grabowski, *Chem. Phys. Lett.* **21** (1973) 315. (**21** (1973) 212).

4. A.L.Sobolewski és W.Domcke, *Chem. Phys. Lett.* **250** (1996) 248; *ibid.* **259** (1996) 259, 119.
5. H.Okamoto, H.Inishi, Y.Nakamura, S.Kohtani és R.Nakagami, *J. Phys. Chem.* **105** (2001) 4182.
6. K.A.Zachariasse, *Chem. Phys. Lett.* **320** (2000) 8.
7. W.Schuddeboom, S.A.Jonker, J.M.Warman, U.Leinhos, W.Kühnle és K.A.Zachariasse, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 10809.
8. K.A.Zachariasse, S.I.Druzhinin, W.Bosch és R.Machinek, *J. Amer. Chem. Soc.* **126** (2004) 1705.
9. T.Yoshihara, S.I.Druzhinin és K.A.Zachariasse, *J. Amer. Chem. Soc.* **126** (2004) 8535.
10. S.Zilberg és Y.Haas, *J. Phys. Chem.* **106** (2002) 1; A.Köhn és C.Hattig, *J. Amer. Chem. Soc.* **126** (2004) 7399.
11. H.Okamoto, M.Kinoshita, S.Kohtani, R.Nakagami és K.A.Zachariasse, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **75** (2002) 957.
12. W.M.Kwok, C.Ma, P.Matousek, A.W.Parker, D.Phillips, W.T.Toner és M.Towrie, *Chem. Phys. Lett.* **322** (2000) 395; W.M.Kwok, C.Ma, P.Matousek, A.W.Parker, D.Phillips, W.T.Toner, M.Towrie és S.Umapathy, *J. Phys. Chem. A*, **105** (2001) 984.
13. S.Techert, F.Schotte és M.Wulff, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 2030.
14. S.Techert és K.A.Zachariasse, *J. Amer. Chem. Soc.* **126** (2004) 5593.
15. J.N.Demas és G.A.Crossby, *J. Phys. Chem.* **75** (1971) 991.
16. R.Srinivasan, *Organic Photochemical Syntheses* Vol.I, John Wiley & Sons, Wiley-Interscience Publication, 1971, New York. 89.
17. N.Miyaura és A.Suzuki, *Chem. Rev.* **95** (1995) 2457.
18. I.Carmichael és G.L.Hug, *J. Phys. Chem Ref. Data.* **15** (1986) 1; S.L.Murov, I.Carmichael és G.L.Hug, *Handbook of Photochemistry*, 2. ed. 1993, Marcel Dekker Inc. New York.
19. S.E.Braslawski és G.E.Heibel, *Chem. Rev.* **92** (1992) 1381.
20. K.Suzuki, H.Tanabe, S.Tobita és H.Shizuka, *J. Phys. Chem. A* **101** (1997) 4496.
21. S.Druzhinin, A.Demeter, M.Niebuer, E.Tauer és K.A.Zachariasse, *Res. Chem. Intermed.* **25** (1999) 531.
22. G.Grabner, G.Köhler, G.Marconi, S.Monti és E.Venutti, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 3609.
23. L.Biczók, T.Bérces és H.Inoue, *J. Phys. Chem. A* **103** (1999) 3837.
24. A.Demeter és T.Bérces, *J. Photochem. Photobiol. A* **46** (1989) 27.
25. V.Wintgens, P.Valat, J. Kossanyi, L.Biczók, A.Demeter és T.Bérces, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90** (1994) 411.
26. J.Michl és V.Bonacic-Koutecky, *Electronic Aspects of Organic Photochemistry*, John Wiley & Sons, Inc. 1990.
27. R.N.Nurmukhametov, L.I.Semenova, N.V.Korol'kova, G.A.Val'kova és L.I.Ponomarev, *Zh. Fiz. Khim.* **64** (1990) 2972.
28. P.Nemes, A.Demeter, L.Biczók, T.Bérces, V.Wintgens, P.Valat és J. Kossanyi, *J. Photochem. Photobiol. A* **113** (1998) 225.
29. P.Valat, V.Wintgens, J.Kossanyi, L.Biczók, A.Demeter és T.Bérces, *J. Amer. Chem. Soc.* **114** (1992) 946.

30. A.Demeter, T.Bérces, L.Biczók, V.Wintgens, P.Valat és J. Kossanyi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90** (1994) 2635.
31. A.Demeter, T.Bérces, L.Biczók, V.Wintgens, P.Valat és J. Kossanyi, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 2001.
32. A.Demeter, L.Biczók, T.Bérces, V.Wintgens, P.Valat és J.Kossanyi, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 3217.
33. Y.Domzée, J.Kossanyi, V.Wintgens, P.Valat, L.Biczók, A. Demeter és T.Bérces, *Z. Kristallogr.* **210** (1995) 760.
34. A. Jr. Streitwieser, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*; John Wiley: Now York, 1961.
35. V.Wintgens, P.Valat, J.Kossanyi, A.Demeter, L.Biczók és T.Bérces, *J. Photochem. Photobiol. A*: **93** (1996) 109.
36. V.Wintgens, P.Valat, J.Kossanyi, A.Demeter, L.Biczók és T.Bérces, *New J. Chem.* **20** (1996) 1149.
37. N.Mataga és T.Kubota, *Molecular Interactions and Electronic Spectra*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1970.
38. P.Valat, V.Wintgens, J.Kossanyi, L.Biczók, A.Demeter és T.Bérces, *Helv. Chim. Acta* **84** (2001) 2813.
39. B.Stevens és M.I.Ban, *Trans.Faraday Soc.* **60** (1964) 1515.
40. E.C.Lim, *Molecular Luminescence*, Benjamin: New York, 1969. 469;
E.C.Lim, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 6770.
41. G.A.von Salis és H.Labhart, *J. Phys. Chem.* **73** (1969) 752; D.Braun és W.Rettig, *Chem. Phys.* **180** (1994) 231.
42. G. Hui-Bon Hoa, J.Kossanyi, A.Demeter, L.Biczók és T.Bérces, *Photochem. Photobiol. Sci.* **3** (2004) 473.
43. I.Azumaya, H.Kagechika, Y.Fujiwara, M.Itoh, K.Yamaguchi és K.Shudo, *J.Amer.Chem.Soc.* **113** (1991) 2833.
44. R.Srinivasan, Ed.; *Organich Photochemical Syntheses*, Wiley-Interscience: New York, 1971; Vol. I, 89. o.
45. A.Demeter, T.Bérces és K.A.Zachariasse, *J. Phys. Chem.A*, **105** (2001) 4611.
46. Yu.V.Il'ichev, W.Kühnle és K.A.Zachariasse, *J. Phys. Chem. A*, **102** (1998) 5670.
47. L.A.Utracki, *Can. J. Chem. Eng.*, **61**, (1983) 753; K.R.Srinivasan, R.L.Kay, *J. Solut. Chem.*, **6**, (1977) 357; Landolt-Boernstein. New series. Vol.4. p 209.
48. A.Demeter, T.Bérces, J.Hinderberger és G.Timári, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2** (2003) 273.
49. A.Demeter, G.Timári, A.Kotschy és T.Bérces, *Tetrahedron Letters*, **38** (1997) 5219.
50. N.Miyaura és A.Suzuki, *Chem. Rev.* **95** (1995) 2457.
51. von F.Schneider és E.Lippert, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **74** (1970) 624.
52. S.I.Druzhinin, A.Demeter, V.A.Galievsky, T.Yoshihara és K.A.Zachariasse, *J. Phys. Chem. A*, **107** (2003) 8075.
53. S.I.Druzhinin, Y-B.Jiang, A.Demeter és K.A.Zachariasse, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3** (2001) 5213.
54. A.Demeter, S.Druzhinin, M.George, E.Hasselbach, J.L.Roulin és K.A.Zachariasse, *Chem. Phys. Lett.*, **323** (2000) 351.
55. S.I.Druzhinin, A.Demeter és K.A.Zachariasse, *Chem. Phys. Lett.*, **347** (2001) 421.

56. G.B.Jameson, B.M.Sheikh-Ali, R.G.Weiss, *Acta Cryst.B*, **50** (1994) 703;
K.Rotkiewicz, H.Leismann, W.Rettig, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, **49**
(1989) 347.
57. A.Demeter és K.A.Zachariasse, *Chem. Phys. Lett.*, **380** (2003) 699.
58. T.Yoshihara, V.A.Galievsky, S.I.Druzhinin, S.Saha és K.A.Zachariasse,
Photochem. Photobiol. Sci., **2** (2003) 342.
59. T.Yoshihara, S.I.Druzhinin, A.Demeter, D.Stalke, N.Kocher és
K.A.Zachariasse, *J. Phys. Chem. A*, accepted (2004)
60. I.Rückert, A.Demeter, O.Morawski, W.Kühnle, E.Tauer és K.A.Zachariasse,
J. Phys. Chem. **103** (1999) 1958.
61. K.Suzuki, A.Demeter, W.Kühnle, E.Tauer, K.A.Zachariasse, S.Tobita és
H.Shizuka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2** (2000) 981.
62. L. Pauling. *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules
and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry*, 3rd ed,
Cornell University Press., Ithaca, NY, (1960), 449-504.
63. T.Yatsushashi és H.Inoue, *J. Phys. Chem. A* **101** (1997) 8166; T.Yatsushashi,
Y.Nakayima, T.Shimada, H.Tachibana és H.Inoue, *J. Phys. Chem. A* **102**
(1998) 8657.
64. A.Kivinen, J.Murto és L.Kilpi, *Suomen Kemistilehti B* **40** (1967) 301.
65. A.D.Sherry és K.F.Purcell, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, (1972) 1853; *J. Phys.
Chem.* **74** (1970) 3535.
66. S.N.Vinogradov és R.H.Linnell, *Hydrogen Bonding*; Van Nostrand Reinhold
Company: New York 1971.
67. Th.Förster, *Z.Electrochemie* **54**, (1954) 42; Z.R.Grabowski, *J. Luminescence*
24/25 (1981) 559.
68. S.G.Schulman, *Fluorescence and Phosphorescence Spectroscopy:
Physico-chemical Principles and Practice*; Pergamon Press: Oxford 1977.
69. (a) M.H.Abraham, P.P.Duce, D.V.Prior, D.B.Barrat, J.J.Morris és P.J.Taylor,
J. Chem. Soc. Perkin Trans. II (1989) 1355; (b) M.H.Abraham, *Chem. Soc.
Rev.* **22**, (1993) 73; J.-L.M.Abboud, K.Sraidi, M.H.Abraham és R.W.Taft, *J.
Org. Chem.* **55**, (1990) 2230.
70. J.A.Platts, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** (2000) 973; *ibid* **2** (2000) 3115.
71. H.Hagelin, J.S.Murray, T.Brick, M.Berthelot és P.Politzer, *Can. J. Chem.* **73**,
(1995) 483.
72. A.Demeter, L.Ravasz és T. Bérces, *J. Phys. Chem. A* **108**, (2004) 4357.
73. M.Klessinger és J.Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic
Molecules*, VCH Publishers LTD. London (1995)
74. A.Demeter, *React. Kinet. Katal. Lett.* publikálás alatt.
75. A.Demeter és T.Bérces, *J. Phys. Chem. A*, *elfogadva* (2005)
76. B.W.Disanayaka és A.C.Weedon, *Can. J. Chem.* **65** (1987) 245.
77. N.Mataga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **30** (1957) 375.
78. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69 -
2003 Release, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
79. A.Sinicropi, W.M.Nau és M.Olivucci, *Photochem. Photobiol. Sci.* **1** (2002)
537.
80. V.G.Plotnikov és G.V.Maier, *Opt. Spectrosc. (USSR)* **47** (1979) 62.

81. H.Miyasaka, A.Tabata, K.Kamada és N.Mataga, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, (1993) 7335; H.Miyasaka, A.Tabata, S.Ojima, N.Ikeda és N.Mataga, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 8222.
82. M.J.Pilling és P.W.Seakins, *Reaction Kinetics, Chapter 6*; Oxford University Press: Oxford, 1995, 143. o.
83. P.W.Atkins, *Physical Chemistry Fourth Edition*; Oxford University Press: Oxford, 1990, 848. o.